汞毒及汞污染防治

江开忠　　编著

贵州科技出版社



书号：ISBN7-80584-212-4

X·003　　定价：4.40元

汞毒及汞污染的防治

江开忠　编著

贵州科技出版社

内 容 提 要

本书围绕汞的提取、化工生产、使用和接触汞的过程，较系统地收集和整理了汞毒及汞污染的防治方法与环境保护的资料。主要包括火法及湿法生产汞、汞蒸气冷凝、汞炱处理、汞的净化提纯及装罐、化工生产和其它工业用汞等部门中产生的各种含汞物料和三废的处理过程中汞毒及汞污染的防治措施、环境保护和安全生产，汞在自然界的变迁；汞的甲基化机制与环境保护，汞对人体的危害与医治，以及为防治汞毒及汞污染有关的各种检验方法等内容。此外，还简要介绍了汞和汞化合物的理化性质与毒性以及汞的生产方法。

本书可供生产 科研设计、环保安防、用汞部门、医疗卫生、分析监测等单位的技术人员、管理人员和有关院校师生参考。

汞毒及汞污染的防治

江开忠 编著

贵州科技出版社出版发行

（贵阳市中华北路289号 邮政编码550001）

☆

贵州新华印刷二厂印刷 贵州省新华书店经销

787×1092毫米 32开本 9.25印张 200千字

1992年3月第1版 1992年3月第1次印刷

印数1—1000

ISBN7-80584-212-4/X·003

X·003 定价：4.40元

前　言

保护和改善环境是我国四化建设和社会进步的一项重要任务，是进行社会主义物质文明和精神文明建设的重要组成部分。舒畅、安全的生活环境和自然环境，是一个国家、民族兴旺发达和人民幸福的重要标志。

自1973年以来，我国已召开了两次全国环境保护会议，这说明党中央、国务院对环境保护十分重视，并且在1983年召开的第二次全国环保会议上，已把“力争全国环境污染基本得到解决，自然生态基本达到良性循环，城乡生产生活环境清洁、优美、安静，全国环境状况基本上能够同国民经济的发展和人民物质文化生活的提高相适应”，作为从现在到本世纪末环境保护的奋斗目标。同时在这次会议上，还总结和提出了一系列有效的环保工作方针与原则。这一切是我们搞好环境保护和防治污染的基本保证。但是，环保工作的宏图大猷及其必须遵守与坚持的这些基本守则，需要国民经济各部门、全国各行各业或全体人民，尤其是生产、使用和接触有毒、有害及有污染物的所有人员共同努力才能实现。本书就是本着这一精神而编写的。同时，应该说做好汞毒及汞污染的防治，也是从事汞生产和研究的科技人员不可推辞的责任。

在中国共产党和人民政府领导下，早在30年前，我国的汞产量就跃居世界前列，成为世界主要产汞国之一。有专业生产的汞矿采、选、冶联合企业，也有副产汞的冶炼厂及车间。汞虽系有毒并为人们所讨嫌的金属，但在我国现代化建

设及国民经济中仍不可缺少。据调查，目前世界上约有80种工业生产使用汞作为原料或辅助性材料，每年人为地投入到环境中的汞量有5000吨以上，这就不能不使我们对汞毒及汞污染的防治引起高度的注意。众所周知，“污染容易，消除难！”实践证明，汞对自然环境的污染和破坏，要恢复和还原需要的时间很长，有些需要一代人或几代人长期的努力才能完成，某些污染区实际上已“积劳成疾”而积重难返。这方面国内外均有不少教训和例证。

日本、美国等国每年消耗大量的汞（美国1976年耗汞2227吨，日本每年耗汞也在500～700吨），其大多以含汞废水的形式排入江河湖泊或海洋中，早已造成生态系的破坏和环境的严重污染。在这些国家中，汞对人体健康的严重威胁已成为公害。1956年以来，日本熊本县水俣湾沿岸地区，因石油化工厂排出含汞废水，经生物食物链浓缩，而后通过饮水和食鱼进入人体，造成居民中枢神经系统中毒，死亡率高达38%，据1972年统计，患者达180余人，50人死亡。这就是震惊世界的水俣病事件。目前在美国，汞的污染已遍及20个州的主要河流与湖泊，影响了1／3的水域。美国人通过日常生活摄入体内的汞量为35年前的70倍。现在全世界已有千人以上因汞毒而死亡(1971年伊拉克发生汞害死亡超900人)，如包括轻度汞中毒患者，仅日本水俣湾沿岸一带就有2万多人。更为严重的是，甲基汞还能引起胎儿中毒，使中枢神经系统受损，造成先天性白痴等。

在我国，与解放初期相比，在生产和用汞部门中，汞毒及汞污染的防治和环境保护工作已取得很大成绩。但是，现在这方面所存在的问题仍然相当严重，离本世纪末环境保护

的奋斗目标还差得很远。比如，含汞废气未经处理而直接排空；生产中的三废仅极少数达到国标规定；生产生活区的环境质量远未符合标准要求等。因此对环境的污染和人体健康的威胁仍持续存在。这种状况的原因是多方面的。有思想认识、工艺流程、生产管理、技术措施、劳动保护、医疗预防等等，所以认真总结这方面的经验教训是十分必要的。

我们是社会主义国家，有党中央的正确领导和优越的社会制度。只要我们坚决执行环保工作的方针和规定，深刻认识环境保护是我国的一项基本国策，认真贯彻生产建设和环境保护同步发展，“预防为主，防治结合”,“谁污染，谁治理”，“谁开发，谁保护”的方针，坚决反对“先污染，后治理”,“只生产,不治理”的错误作法，把防治污染与资源的综合利用紧密结合起来，加强环境保护工作的领导和科学管理,不断实践和创新,善于总结和提高。我们的目标一定能实现，汞毒及汞污染的防治一定能达到现代化建设的要求。

鉴于上述，编者根据能收到的国内外有关资料，结合个人的体会与实践，编写了这本册子，希望对实现上述目标起一点促进作用。但由于此书涉及的专业范围较广，笔者又受资料和知识的限制，书中错误和不当之处在所难免，欢迎批评指正。

本书是在我国著名冶金学家赵天从教授的具体指导、认真审阅下完成，在此谨致衷心的感谢。

在编写此书时，还引用了有关文献资料，在此向文献作者致谢。

江　开　忠

1990年1月28日　于贵阳

目　录

第一章 概　　论

汞是一种较稀贵的有色金属，其冶金术始源于我国古代，3000年前我国就有汞的生产。从史料和考古发现，距今2400年前的战国时代，已发现鎏金制品及鎏金的马肩毛。距今1700年（即公元三世纪时），我国古代炼丹家葛洪在其所著《抱扑子》内篇《金丹》中，有这样的记载："凡草木，烧之即烬；而丹砂*烧之成水银，积变又还丹砂"。唐宋时期，丹砂和水银总是当珍品贡献封建王朝。距今600年前的洪武年间，汞的年产量曾高达千吨。到了近代，我国汞矿的开采和冶金业更是兴盛。这些历史事实充分说明，我国的汞矿资源丰富，汞的开采、提炼和应用历史悠久，不愧是世界科学文化发达最早的国家之一。可是到了解放前夕，我国的炼汞工业同其它工业一样，已奄奄一息。

解放后，在中国共产党和人民政府领导下，在很短的几年时间里，我国汞都——贵州万山汞矿从一个原始落后和濒于倒闭的烂摊子，很快改造成为初具规模的社会主义企业。1952年建成了高炉炼汞流程。1958年至60年代初，建成较大容积的高炉，生产能力达炉日处理30～60吨原矿。汞冶炼回收率提高到90%左右；此时，汞的年产量已逾千吨，成为我国汞产量的主要企业。后来，随着我国社会主义建设事业的不断发展，根据我国国情，先后研试了重选、浮选——蒸馏

* 丹砂系古称，现称朱砂或辰砂，分子式为HgS。

法炼汞，沸腾炉炼汞，重选、浮选——水冶法炼汞等生产流程。至今，前者已发展成为我国生产汞的主要流程。从而自力更生，艰苦奋斗，闯出了我国炼汞工业发展的道路。

以前，国外主要产汞国家是西班牙和意大利，其次是苏联、美国、墨西哥、加拿大、南斯拉夫、日本、土耳其及阿尔及利亚等。但进入70年代以后，苏联汞的年产量居首而超西班牙，年产汞达1800～2400吨上下。近年来，全世界汞的年产量维持在一万吨左右的水平。

据推断，整个地球上能为工业所利用的汞矿床的汞量为二千万吨（包括目前未发现的汞矿床在内），但到目前为止，全世界已知的汞矿床仅有二百万吨汞金属（为总量的1/10）。据史料记载，人类从15世纪到20世纪初叶的400多年间，大约共生产了5.25×10^5吨汞金属，加上矿冶等过程的损失在内，至今可认为自汞矿床中耗去汞金属已超百万吨，大约开采了已知汞矿床的一半以上。由此可见，同黑色或其它有色金属相比，汞的矿床资源是很有限的。因此，对金属汞及其资源和其它含汞物料必须珍惜，应尽量减少和消除汞的损失浪费。这样做既充分利用了资源，又是环境保护、消除汞毒及其污染所必须的。

在金属中，汞占有特殊的地位。汞的许多特别有价值的物理化学性质，在国民经济、军工生产和人们生活中不可缺少。

在化学工业方面，当电解食盐水生产烧碱和氯气时，用金属汞作阴极至今还没有被取替。利用汞作阴极可生成钠汞齐（Na·nHg），水解后便可得颇纯的烧碱（NaoH）。制取醋酸时，汞可作催化剂等。

在冶金工业方面，汞具有溶解许多金属的能力而形成汞齐，其中包括贵金属，这是人类从远古时期就已认识了的。1500年前，我国古代科学家陶弘景在其所著《本草经集注》里记载有："水银能化金银，使成泥"。这就是现在所谓金汞齐和银汞齐。这比西方国家的记载要早得多。至今提取金银的汞齐化过程仍应用这一原理。在生产许多特别纯的金属或研究新的冶金方法时，汞则有广泛应用的前途。

在电气设备方面，汞的用途亦较广泛。汞可用来制造整流器；我国汞钛合金的研试成功，它为无害制造各种汞灯开辟了新途径；汞还可作扩大容量的蓄能大的干电池组，以及其它电气设备。

在仪器仪表方面，用汞制造各种温度计、差压计、气压计、恒压计、恒温器、反光镜、以及其它测量仪器已为传统。

在染料和其它化工生产中，汞及其化合物的消耗也不少。它可作某些染料工业和氯乙烯生产的触媒等。因辰砂具有鲜艳红色，亦可作美观的颜料等。

在医药卫生方面，我国是世界上应用最早的国家。远在1300多年前，唐代《新修本草》中记载了我国劳动人民利用银膏（（即银锡汞合金）可以硬化的特点用以补牙的实践，这比西方国家的最早记载要早得多。这一技术一直流传至今。汞的化合物还可用来制造多种医疗药品。

在动力工程中，用汞作热载体（汞的蒸气锅炉）是颇诱人的，它可充分利用热能，其有效作用系数大约比利用水蒸汽的最佳系统约高50%以上。这在节能和缺能的今天，更能引起人们的兴趣和注意。

此外，金属汞还可用于精密铸造；乙基三氯苯酚汞可作造纸粘液的杀菌杀霉剂等等。

从上列部分汞的用途中，使我们初步看出，汞在工业和科学技术中是一种重要的金属，某些部门几乎不能缺少。目前，世界上约有80种工业生产以汞作原料或辅助性材料，每年将有5000吨以上的汞人为地投入环境中，因此汞的污染范围也就较广。在我国四化建设中，无论是汞的生产或使用以及其它有关部门，都必须高度注意这一问题，一定要吸取国内外的经验教训，把环境保护和防治污染放在主产品生产同样重要的位置来对待，逐步实现无污染冶金和文明生产。这是关系到全国各族人民根本利益和子孙后代的大事。

众所周知，汞对环境的污染和对人体的危害，主要从“气、渣、水”和粉尘这几方面发生。“气”，主要呈金属汞或汞化合物蒸气散发于大气之中；“渣”，主要呈汞的化合物或汞微粒进入各种废渣（泥）而排入环境；“水”，主要以各种可溶性汞化合物或悬浮汞微粒形态进入各种废液（水）而流入江河湖泊；粉尘主要发生在火冶及其它干式作业中。造成毒害和污染的这些方面，都可在汞的生产和应用过程中产生。针对这种情况，国内外同业者曾进行许多调研和实验工作，探索和实践过多种技术措施，取得了一些成熟的经验。将这些经验与成果加以收集整理并付诸推广实施，这对我国的现代化建设和环境保护无疑是有益的。

通晓汞及其化合物的性质和它们对人体的影响、熟习它的工艺过程，同样对环境保护和从事汞生产、应用以及其它有关人员的工作和健康，也是必不可少的。严格执行已公布的各项方针政策、法规和标准，这是环境保护、防治汞毒及

其污染的根本保证。此外，在生产活动中，除单位领导必须重视外，对实际工作人员来说，始终保持高度的责任感，并在接触汞或于汞环境中作业时个人认真细致、小心谨慎亦是不能缺少的。上述方面均是本书要涉及的范围。

综上所述，本书编入的内容，将从汞的生产直到汞的应用全过程中，有关汞毒及汞污染的防治与环境保护；生产和用汞部门中各种含汞三废的处理；安全生产与控制；厂房建筑与生活设施；劳动保护与个人卫生和医疗预防；汞在自然界的变迁和生物中的运动与变化，以及为防治汞毒及汞污染和保护环境有关的各种检测方法等资料。并针对我国的生产实际和环境状况加以分析讨论。

第二章　汞及其化合物的主要理化性质与毒性

一、金属汞

（一）物理性质

金属汞在周期表中属第二副族元素，原子量为200.59，原子序数为80。它具有9个同位素，其数据列如表2－1。

表2-1　汞的原子量与同位素含量的数据

原子量	202	200	199	201	198	204	196	197	203
汞中同位素量（%）	29.27	23.77	16.45	13.67	9.89	6.85	0.1	0.01	0.006

汞的熔点极低，仅－38.89℃，固态汞结晶为六方晶系，呈银白色，并具展延性，水果刀即可切削。它是在常温状态下，成液态的金属，弱反磁性。

在标准压力下，汞的沸点为357.25℃。－300～400℃温度范围内汞蒸气的压力值见附录一。汞的蒸气压力（毫米汞柱）与温度（K）的关系可用下式算出：

$$\lg p = \frac{-3305}{T} - 0.795T + 10.355 \quad (0 \sim 357.25℃) \qquad (2-1)$$

和 $$\lg p = \frac{-3066}{T} + 7.752 \quad \text{(汞沸点～1300℃范围)} \tag{2-2}$$

从附录一和（2－1）、（2－2）两式看出，在较低温度下，汞的蒸气压力仍然很大。这点也可从汞蒸气压力与温度关系的图式中得到印证（图2－1）。

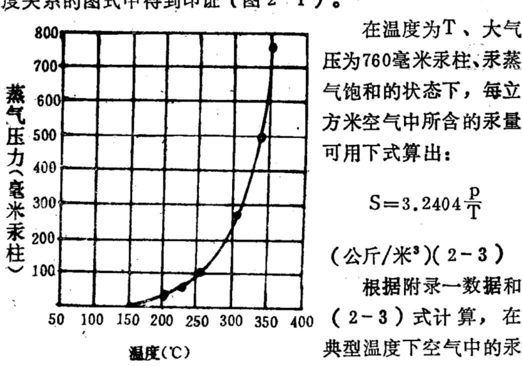


图2-1 汞蒸气压力与温度的关系

在温度为T、大气压为760毫米汞柱、汞蒸气饱和的状态下，每立方米空气中所含的汞量可用下式算出：

$$S = 3.2404\frac{p}{T}$$

（公斤/米³）（2－3）

根据附录一数据和（2－3）式计算，在典型温度下空气中的汞浓度列于表2－2。饱和蒸气中汞含量与温度的关系示于图2－2。

经测定，20℃时汞的蒸发速度为3.73毫克/米²·分，温度增高，其蒸发量越大。

从表2－2和附录一看出，即使在25℃的常温下，汞的饱和蒸气压力已为0.00184毫米汞柱，每立方米空气中有汞20毫克，已等于国家规定的车间空气中含汞的最高容许浓度（0.01毫克/米³）的2000倍；为居住区大气含汞的最高容许浓度（0.0003毫克/米³）的6600多倍。由此可见，蒸气状态

表2-2　　汞蒸气饱和状态下空气中汞的含量

温度(℃)	0	10	20	25	30	40
含量(毫克/米³)	2.2	5.61	13.3	20	29.6	62.9
温度(℃)	50	60	70	80	90	100
含量(毫克/米³)	127.1	245.6	455.8	815.1	1412.2	2370.7

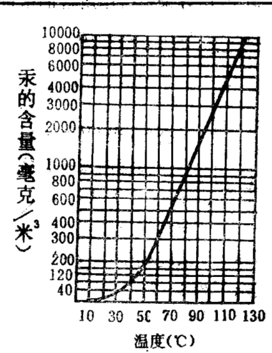


图2-2　标准大气压时.饱和蒸气中汞的含量与温度的关系

的汞对人体健康和环境的污染是极其严重的，必须引起高度的注意。

金属汞的另一特点是比重大，零度时其比重为13.5955克/厘米³，比水高12倍多，是一般液体金属最重的一种。如同其它金属一样，汞的比重亦与温度有关，其变化列于表2－3。

汞蒸气的热容量较小，为0.248千卡/公斤或0.222千卡米/³，比水蒸汽热容(0.370千卡/米³)约低40%，故用汞作蒸气锅炉的工质，可降低燃料消耗、提高热效率。

汞的导热率不高，0℃、50℃和100℃分别为0.01479、0.01893和0.024千卡/厘米·秒·度。

表2-3　　汞的比重与温度的关系

温度 (℃)	比重 (克/厘米³)	1克汞的体积 (厘米³)	温度 (℃)	比重 (克/厘米³)	1克汞的体积 (厘米³)
−10	13.62017	0.0734205	8	13.57572	0.0736610
−9	13.61177	0.0734338	9	13.57326	0.0736744
−8	13.61522	0.0734472	10	13.57079	0.0736877
−7	13.61275	0.0734606	11	13.56833	0.0737011
−6	13.61027	0.0734739	12	13.56587	0.0737145
−5	13.60780	0.0734873	13	13.56341	0.0737278
−4	13.60533	0.0735006	14	13.56095	0.0737412
−3	13.60286	0.0735140	15	13.55849	0.0737546
−2	13.60039	0.0735273	16	13.55604	0.0737680
−1	13.59792	0.0735407	17	13.55358	0.0737813
0	13.59546	0.0735540	18	13.55113	0.0737947
1	13.59289	0.0735674	19	13.54867	0.0738081
2	13.59051	0.0735808	20	13.54622	0.0738215
3	13.58804	0.0735941	21	13.54376	0.0738348
4	13.58558	0.0736075	22	13.54131	0.0738482
5	13.58311	0.0736209	23	13.53886	0.0738616
6	13.58065	0.0736342	24	13.53641	0.0738750
7	13.57818	0.0736476	25	13.53396	0.0738883

续 表

26	13.53151	0.0739017	90	13.37595	0.0747549
27	13.52906	0.0739151	100	13.35180	0.0748939
28	13.52661	0.0739285	110	13.32830	0.0750285
29	13.52416	0.0739419	120	13.30440	0.0751633
30	13.52171	0.0739552	130	13.28050	0.0752982
31	13.51972	0.0739686	140	13.25670	0.0754334
32	13.51682	0.0739820	150	13.23300	0.0755688
33	13.51437	0.0739953	160	13.20930	0.0757044
34	13.51193	0.0740087	170	13.18560	0.0758402
35	13.50949	0.0740221	180	13.16240	0.0759764
36	13.50704	0.0740354	190	13.13840	0.0761128
37	13.50460	0.0740488	200	13.11480	0.0762495
38	13.50216	0.0740622	210	13.09130	0.0763865
39	13.49972	0.0740756	220	13.06780	0.0765239
40	13.49728	0.0740891	230	13.04430	0.0766616
50	13.47290	0.0742229	240	13.02090	0.0767996
60	13.44859	0.0743569	250	12.99750	0.0769381
70	13.42433	0.0744910	260	12.97410	0.0770769
80	13.40012	0.0746252	270	12.95070	0.0772161

续 表

280	12.92730	0.0773558	330	12.81050	0.0780609
290	12.90390	0.0774958	340	12.78720	0.0782033
300	12.88060	0.0776364	350	12.76380	0.0783464
310	12.85720	0.0777774	360	12.74050	0.0784900
320	12.83390	0.0779189			

汞的导电率也差，若铜的导电率为100时，汞仅为1.68。当电流通过汞蒸气时会产一种带紫外线的强光，现广泛使用的各种汞灯就是根据该原理制造的。

有趣的是，在常温下，一般的液体中，汞的表面张力是很大的（表2－4）。因表面张力力图使汞滴表面积缩小，而相同体积只有球体的表面积最小；同时若汞滴出现不规则曲面时，其弯曲方向与曲率半径也不尽一致，产生的压力大小也不一样，非得呈球状才能使球面上各点的曲率半径一致和压力相等，方向均向中心。因此，在没有外力场的作用下，小汞滴都必呈自由的球形存在。但大汞滴或活汞团处于平面状态时，由于地球重力的影响，均呈椭扁球形或边缘带弧的似平面的形状存在。若汞粒表面未被液相、液固相或固相薄膜包裹时，由于其比表面张力（自由焓）很大，在热力学推动力作用下，细小汞珠一经接触，便自动结合成大汞滴或连续相活汞。可是，现行火法炼汞产出的汞炱或其它含金属汞的物料，其中的汞大都被各种薄膜所包裹，所以汞粒虽均呈球形，但都不能自由结合，还必须对汞炱或含汞粒的物

表2-4　　不同接触相中汞的表面张力

温度（℃）	接　触　相	表面张力σ（达因/厘米或尔格/厘米²）
20	空　气	491.6
20	水	375
25	水	369
20	汞蒸气（真空）	480
20	苯蒸气	362

料加以专门处理后，才能获得汞产品。汞的表面张力很大的性质，除与汞炱处理有关外，还对汞蒸气的冷凝、汞的收集和加工提纯以及汞的应用等方面均有影响。

（二）化学性质

汞属于较正电性的金属之一，近于金、银等贵金属者，电化序与它们相邻。在常温下，它不与空气中的氧反应，也不与水和碱化合，化学性质较为稳定。如在长时间较高温度下，汞能与氧作用，生成HgO、Hg_2O和HgO_2、后两者不稳定。

汞不溶于盐酸和稀硫酸，但可与王水或热浓硫酸起反应：

$$Hg+2H_2SO_4=HgSO_4+2H_2O+SO_2$$

$$2Hg+2H_2SO_4=Hg_2SO_4+2H_2O+SO_2$$

汞可溶于硝酸，能与热浓硝酸作用生成二价硝酸汞：

$$Hg+4HNO_3=Hg(NO_3)_2+2H_2O+2NO_2$$

若过量汞与冷硝酸作用时，则生成一价汞的硝酸盐：

$$2Hg+HN4O_3=Hg_2(NO_3)_2+2H_2O+2NO_2$$

汞与碘氢酸极易反应，生成：

$$Hg+4HI=H_2(HgI_4)+H_2$$

这是汞的分析化学和某些含汞废气净化方法的可鉴基础。

汞与铜一样，有一、二价氧化物及相应的两种盐类；与镉的卤化物类同，可生成几乎不解离的化合物，性质亦相近。

汞盐及其化合物在高温下几乎均不稳定，挥发点甚低，这就是火法提取和回收汞所需温度不高的原因所在。

汞的特点是无稳定的氢氧化物，在通常容易生成氢氧化物的反应中，也只能得到无水氧化物。例如：在溶液中用碱与汞的氯化物作用，则分别析出氧化亚汞和氧化汞沉淀，这就是从废液中提取黄氧汞的原理之一。

一、二价汞的电化当量分别等于2.0789和1.03947毫克/库仑。一价汞1安培小时可析出7.4882克，二价汞者析出3.7441克。

（三）毒　性

业已指出，汞的三废对环境均有严重污染。在汞的生产和使用过程中，汞对人体的危害主要是金属汞蒸气，通过呼吸道，首先进入人体肺部，而后转入其它器官。若将2.5克的汞加热呈蒸气，一次吸入的话，则可使人致死。若数小时内，吸入含汞1.5～5毫克/米^{3}的空气，可引起急性汞中毒。长期在含汞0.01～0.04和0.6～2毫克/米^{3}的空气中工作，可分别导致轻度或中度和重度汞中毒。造成汞中毒比较成熟的

观点是汞离子与酶蛋白的巯基（—SH）结合，抑制许多酶的活性而影响人体细胞的正常新陈代谢，致使中毒。

二、汞　齐

汞能与许多金属较快反应形成合金，通常称为汞齐。汞齐同一般的金属合金类似，也有金属化合物和固态溶液。目前已知，汞能与金、银、钠、钾等生成化学化合物；汞与锌、镉等生成物理混合物；与镉、锡和铅形成的汞齐为固态溶液。液汞或高浓度的汞蒸气还能与工业中广泛使用的铜和铝等有色金属起反应，生成汞齐，所以在生产、加工、应用以及接触汞的过程中，需加以注意。

金、银等汞齐具有很快的硬化能力，故常用于牙科治疗。由于汞能与金、银生成合金，据此可从砂石中提取这些金属。金汞齐受热后容易分解。鎏金技术就是加热金汞齐使汞挥发，金被残留于工件上，这就是传统的经典镀金法。同理，汞钛合金在制灯工业中的应用，为免除汞毒带来了福音。

钠汞齐极易水解，所以现行氯碱工业中，电解食盐水时，可用汞作阴极，先生成钠汞齐，而后水解，便得烧碱。

汞齐与金属汞的性质截然两样，汞成合金后，其毒性已大为减弱。但要防止某些汞齐极易水解或发生其它变化而游离出金属汞的危险。

三、汞的氧化物

前已介绍，汞的氧化物有氧化汞（HgO）、氧化亚汞

（Hg_2O）和过氧化汞（HgO_2）。

氧化汞有两种主要变体，红色的为结晶体，黄色的表观为无定形。但用X光观察得出，这两种变体实有相同的结晶构造，仅颗粒大小有异。红色的晶体较粗（10微米），黄色晶体较细（2微米）。氧化汞受热时极不稳定，根据热力学计算，477.5℃即分解为汞和氧：

$$2HgO = 2Hg + O_2 \quad \Delta H^{\circ}_{298} = 43400卡,$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = 27981卡, \quad \Delta G^{\circ}_{527} = -4704卡。$$

这就是氧化焙烧汞矿或其它含汞物料在冷凝系统中，一步获得金属汞的重要理论基础之一。

红色的氧化汞为带棕黄的鲜红色物质，当加热未到其分解温度时，则变为黑色，但冷却后又恢复原色。在27.5℃时，其比重为11.08。

氧化汞可溶于稀盐酸和硝酸中，微溶于水（25℃时溶解度为0.049～0.051克/升，100℃时为0.379～0.411克/升），而不溶于醚和醇。

可用汞长时间加热（近沸点），或小心热分解硝酸汞，以及在食盐溶液中直接悬浮电解汞精矿的方法，制取氧化汞：

$$Hg + \frac{1}{2}O_2 = HgO$$

$$Hg(NO_3)_2 = HgO + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

$$Hg^{2+} + H_2O = HgO + 2H^+ + 2e$$

红色氧化汞的用途较广，可作氧化剂，生产汞盐、制取

碘的有机化合物、作干电池和颜料，还可作研磨剂和化学试剂等。

黄色氧化汞是无定形的橙黄色的粉末，遇光可变黑。加热时转变为红色，冷后又复黄色。27.5℃时其比重为11.03。在溶液中，用二氯化汞同氢氧化钠（钾）反应，或硝酸汞溶液与碳酸钾或氢氧化钠作用，可生成黄色氧化汞。黄色氧化汞的化学性质较为活泼。

汞的另一种氧化物是氧化亚汞，比重9.8克/厘米^3，颜色为黑色或黑褐色。把汞加热到300℃（$2Hg+\frac{1}{2}O_2=Hg_2O$），或使汞在水蒸汽中加热，或用碱作用于亚汞盐溶液，则可生成氧化亚汞。此化合物不稳定，在受热、遇光或被摩擦的条件下均可分解：

$$Hg_2O = HgO + Hg$$

氧化亚汞表面常有灰色薄膜，它不溶于水，但溶于硝酸。

过氧化汞为红色粉末。加双氧水（H_2O_2）和K_2CO_3于二氯化汞的酒精溶液中，或于0℃用浓双氧水与硝酸汞作用，均可制得过氧化汞。该化合物在空气中很不稳定，遇水便逐渐分解。

无论红色或黄色的氧化汞，均为剧毒物质，使用或制取时，切应注意。

四、硫化汞

硫化汞（HgS）通称辰砂，古称丹砂。它是汞的重要化

合物，有三种变体：红辰砂(α-HgS比重8.18，六方晶系)、黑辰砂(α'-HgS比重7.7,等轴晶系）和β-红辰砂（β-HgS，比重7.2）。红辰砂是最常见的天然汞矿物，是生产汞的主要原料。黑辰砂作为次生的矿物，在某些汞矿床中也可发现。但无论是从自然界或用化学方法获得的黑辰砂均不稳定，常温下于稍长时间（高温下于较短时间），或在硫化碱溶液中于适当温度下静置一定时间后，黑辰砂即转变为红辰砂。β-红辰砂仅限于试验室制取，自然界尚未遇到。它可用中性二氯化汞溶液与硫代硫酸钠反应而制得。

表2-5　　辰砂的挥发性（恒温2小时）

温度（℃）	170	237	287	305	315
挥发率（%）	0.00	3.77	36.39	89.22	100.00

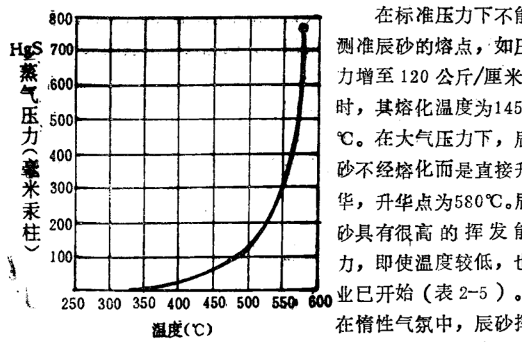


图2-3　HgS挥发的蒸气压与温度关系曲线

在标准压力下不能测准辰砂的熔点，如压力增至120公斤/厘米²时，其熔化温度为1450℃。在大气压力下，辰砂不经熔化而是直接升华，升华点为580℃。辰砂具有很高的挥发能力，即使温度较低，也业已开始（表2-5）。在惰性气氛中，辰砂挥发的蒸气压与温度的关系示于图2-3。

辰砂不溶于一般稀酸，仅溶于王水和沸腾的盐酸：

$$3HgS+6HCl+2HNO_3=3HgCl_2+3S+2NO+4H_2O$$

若在能分解出氯气的氧化剂（例如氯酸钾）参与下，硫化汞与冷盐酸也能发生反应。此外，当有双氧水存在时，在沸腾2N的盐酸中，辰砂也会被溶解。

硫化汞与冷硝酸不起反应，因此作汞的物相分析时，可利用此点与金属汞分离。但在热的浓硝酸中，硫化汞可缓慢作用：

$$9HgS+8HNO_3=3Hg_3S_2(NO_3)_2+3S+2NO+4H_2O$$

所得白色复杂的硝酸盐，若长时间沸腾，可熔化形成氧化汞硝酸盐。

硫化汞不溶于苛性钾（钠)和硫化铵溶液中，而易溶于碱金属和碱土金属的硫化物溶液中，硫化钠浸出法炼汞就是按此原理而进行。

在常温下，硫化汞在水中的溶解度极小，仅为6.3×10^{-27}摩/升，溶度积为4.0×10^{-53}。

根据硫与汞反应的自由焓变化，在常温下它们可直接化合生成黑色硫化汞：

$$Hg_{液}+\frac{1}{2}S_2=HgS_{固}\quad \triangle H^\circ_{298}=-29320卡,$$

$$\triangle G^\circ_{298}=-21596卡。$$

而制取红色硫化汞可用硫磺和K_2S_5同汞研磨，再用碱处理，于一定条件下经静置后，即可获得。

红色硫化汞为高级颜料，在美术、印染和装饰等部门广泛应用；丹砂治病已在不少古籍中有记载，至今仍是中药的重要原料，具有镇定、安神和解毒的功能。因而，自古以来尚未记载它为毒性物质。

五、汞的硫酸盐

汞的硫酸盐有两种。一种是硫酸汞$HgSO_4$，为白色微粒结晶，比重6.47。将汞在浓硫酸中经长时间作用后即可生成：

$$Hg+2H_2SO_4=HgSO_4+2H_2O+SO_2$$

反应后用稀硫酸洗涤，$HgSO_4$晶体便析出。它是生产甘汞和升汞的原料，又可用于有机工业作触媒等。

硫酸汞在水中实际上是不溶解的（常温下为0.005%）；但可溶于酸化了的水中；或者于热水中硫酸汞可被水解形成$HgSO_4\cdot 2H_2O$柠檬色沉淀，其比重8.3。氢离子可阻止其水解作用的发生。

硫酸汞与碱金属硫酸盐可生成复杂的络合物，例如$K_2SO_4\cdot 3HgSO_4\cdot 2H_2O$。

另一种汞的硫酸盐为硫酸亚汞Hg_2SO_4，它与$HgSO_4$同为白色微粒晶体，比重7.56。可用汞溶于浓硫酸，或加稀硫酸于硝酸亚汞溶液中，便可获得Hg_2SO_4。

在水或稀硫酸中，Hg_2SO_4很难溶解，但能水解而生成黄色的盐基性盐。Hg_2SO_4也用作有机工业的触媒。

在炼汞过程中，也可少量生成$HgSO_4$和Hg_2SO_4：

$$HgS+2O_2=HgSO_4$$

$$2HgS+3O_2=Hg_2SO_4+SO_2$$

但它们生成的最适宜温度仅限于350～450℃之间，超过450℃，汞的硫酸盐便迅速分解，所以在汞炱中的含量甚微。

硫酸汞为剧毒物质；而硫酸亚汞与汞相似，有毒性。

六、汞的卤化物

汞与卤素极易化合，生成多种化合物，较为重要的有如下几种：

（一）升汞（$HgCl_2$）

升汞为白色粉状晶体，比重5.44，熔点277℃，沸点303℃。升汞可溶于水、酸（包括醋酸）、酒精、醇及吡啶中。在水中不同温度下的溶解度列于表2－6。

表2－6　　升汞在水中的溶解度

温度（℃）	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
溶解度（%）	4.1	5.3	6.2	7.8	8.8	10.2	12.2	14.7	19.5	27.1	35.1

升汞的水溶液实际上是不导电的，它是在水溶液中几乎不离解为离子的盐类之一。

用硫酸汞与氯化钠混合加热是通常制取升汞的方法，即：

$$HgSO_4+2NaCl=Na_2SO_4+HgCl_2$$

为防止Hg_2Cl_2的生成，需加入少量的过氧化锰。产生的升汞在冷凝器内收集。还可用接近沸点的汞直接氯化，或用氧化汞与盐酸溶液反应的方法，制取升汞。升汞的用途较广，可作制取甘汞及其它化合物的原料，还可用于医药、制造干

电池和照相术等部门中。

升汞为剧毒物质，成人致死量为0.1～0.5克。所以在生产或应用汞的部门中，当处理含氯矿物和原料，或使用含氯离子的水时，应倍加小心。在炼汞工业中，应禁止含氯物质进入生产系统，以免升汞的生成。

（二）甘汞（Hg_2Cl_2）

甘汞外观与升汞相似，均为白色粉状结晶物质，比重7.15，熔点302℃，升华点310℃，不溶于水、酒精、醇及稀酸，可溶于沸盐酸（生成升汞）、硝酸和硫酸中，它遇碱可作用析出氧化汞。

甘汞可用升汞与汞混合加热而制得；也可用盐酸与氧化亚汞作用制取，即：

$$Hg_2O + 2HCl = Hg_2Cl_2 + H_2O$$

或者用硫酸亚汞与食盐混合加热升华得到，即：

$$Hg_2SO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + Hg_2Cl_2$$

此升华物需水洗，以除升汞。

甘汞主要用于医药和烟火工业。

奇异的是，甘汞虽为汞的氯化物，但很小毒性，为极少数汞的“无毒”化合物之一*。

（三）汞的溴化物

汞与溴作用可生成两种化合物：二溴化汞（$HgBr_2$），是白色粉状结晶，在阳光下可变黑，比重6.05，熔点237℃，

---

* 也有文献记载，甘汞为有毒物质，成人致死量为2～3克。

升华点332℃，可溶于酒精及醇中，略溶于水。以溴蒸气通过金属汞，或用溴化钾与氧化汞盐的溶液相互作用的方法，可制取二溴化汞。

溴化亚汞也为白色粉末晶体，受热变黄，比重7.3，升华温度340～350℃，可溶于发烟硝酸、热浓硫酸和热碳酸铵溶液，在水中仅微溶。于硝酸溶液中，使溴化钾与硝酸亚汞互相作用，或用金属汞与溴化汞混合加热升华的方法，可制得溴化亚汞。汞的溴化物主要在医学上应用。

汞的溴化物均为有毒物质，其毒性与氯化汞相近。

（四）汞的碘化物

碘化汞HgI_2有两种形态：红色为正方晶系结晶，比重6.2～6.3，熔点241～295℃，沸点349℃，当加热到150℃时，颜色由红变黄，冷后又复原。黄色碘化汞为正交晶体，比重6.094，熔点259℃，沸点354℃，在室温下不稳定，经几小时即可转变为稳定的红色变体。碘化汞可溶于醇、二硫化碳、丙酮、甘油、乙醚、氯仿、硫代硫酸钠及碘化钾溶液中，几乎不溶于水。

可用碘直接与汞化合，或将碘化钾溶液加入氯化汞溶液，而制得碘化汞。黄色碘化汞变体可用溶于酒精的红色碘化汞倒入冷水中而得到。它们主要用于医药和化学试剂。

无论红色或黄色的碘化汞，均为有毒物质。

碘化亚汞（HgI）是棕黄色无定形粉末。由于它易分解为HgI_2和Hg之故，所以在光亮下显青色。它受热时变为橙黄色，冷后又复原，比重7.65～7.75，温度至110～120℃时升华，熔点为290℃，熔化时有部分分解，310℃时沸腾。它

可溶于蓖麻油和氨液中，但不溶于水、乙醚和酒精。可用碘化汞与亚汞盐作用，或于硝酸中以过量的碘与硝酸亚汞溶液煮沸而制得HgI。它主要用于医药上。

碘化亚汞为有毒物质。

除上所列汞的卤素化合物外，还有其它一系列复杂的卤化物，由于用途范围较小，故不作介绍。

七、汞的硝酸盐

硝酸汞$Hg(NO_3)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$为无色结晶粉末，极易溶于硝酸，可被水解：

$$Hg(NO_3)_2+H_2O=HNO_3+Hg(OH)NO_3$$

或 $$2Hg(NO_3)_2+2H_2O=Hg_2O(OH)NO_3+3HNO_3$$

硝酸汞的比重为4.3，熔点79℃，将汞溶于热硝酸中即可获得。用于硝化芳香组化合物、医学及毛毡等生产中。

硝酸亚汞$Hg_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$为白色结晶粉末，在干燥空气中很易失去其结晶水，比重4.78，熔点70℃，略溶于水且易水解：

$$Hg_2(NO_3)_2+H_2O=HNO_3+Hg_2(OH)NO_3$$

二硫化碳和硝酸液是硝酸亚汞良好的溶剂。硝酸亚汞在空气中是不稳定的化合物，很易转变为硝酸汞。

雷汞$Hg(N_3)_2$是白色或灰色的结晶粉末，干燥品稍加摩擦或施加压力即能爆炸，比重4.42，可溶于酒精和氯化铵的酒精以及热水中。用汞与浓硝酸和酒精混合加热的方法可制得。主要用以制雷管和引火帽。

氰化汞$Hg(CN)_2$是无色粉末结晶状，遇光发黑，比重4.0，溶于水、酒精及乙醚中。用氢氰酸溶解氧化汞即得。该剂主要用于医药、生产药皂和氰气以及摄影等方面。

硫氰酸汞$Hg(SCN)_2$为白色粉状物质，加热即分解，可溶于酒精，略溶于水。用稀的热硝酸汞水溶液与硫氰酸铵作用即沉淀析出。它主要用于照像。

汞的硝酸盐一般均为毒性物质，尤以氰化汞、硫氰酸汞和硝酸汞为剧。硝酸汞的成人致死量仅为0.05～0.25克，故制备和使用时应特别注意。

八、汞的有机化合物

汞的有机化合物品种繁多，在化工、试剂以及有关部门的生产中占有重要位置。常见的有氯化乙基汞C_2H_5HgCl，生产粒子散、灭尔谷仁和硫柳汞时需用。氯化乙基汞为白色结晶物质，熔点192.5℃，密度3.48克/厘米^3。在100克水中（20℃时）溶解度为1.4×10^{-4}，颇能溶于酒精和10%冷的苛性钠溶液（溶解度约为20%）。

在车间空气中，汞的有机化合物的最高容许浓度规定为0.005毫克/米^3（换算为汞计）。

氯化乙基汞与皮肤接触，或遇受伤的皮肤，则引起不易治愈的烧伤。从呼吸器官或皮肤进入人体后，如果作用到心脏器官和中枢神经系统，则可造成急性有机汞中毒或慢性中毒。其主要症状是嗅觉减退、出现流涎症、头痛、头昏等。当出现急性中毒时，应服1～2汤匙含活性碳的水、蛋白水以及泻药。慢性中毒的治疗同金属汞，主要服用二巯基丙磺酸钠。

第三章　汞的生产方法概论

一、概　　况

汞的生产可采用火法和湿法。由于目前火法在经济效益和工艺流程等方面较为实惠与可行，故火法炼汞是我国现行生产汞的主要方法。全世界汞的生产也是如此。湿法炼汞由于在防治汞毒及汞污染方面较火法具有明显优越性，所以已进行研究和工业性生产。

火法炼汞，我国主要采用高炉、沸腾炉和蒸馏炉三种流程，而国外主要用回转炉、多膛炉或高炉。无论哪种炉型，辰砂反应生成汞的原理都是相同的。在高温和供应足够氧气的条件下，根据热力学因素的作用，便可发生如下反应而得到汞：

$$HgS+O_2=Hg_{(气)}+SO_2$$

$$\triangle H^\circ_{298}=-57040卡，\quad \triangle G^\circ_{298}=-59713卡。$$

产生的汞蒸气经冷凝后，可获得部分活汞和汞炱，汞炱经处理即得粗品，再经加工后便得成品。下面分别简要介绍高炉、沸腾炉和蒸馏炉生产汞的方法。

二、高炉炼汞

高炉炼汞在我国是1952年兴起。初期的规模与设备结构和主要指标均不能满足生产的要求，从1958年至60年代初扩

大了容积，高炉日处理矿石能力达30～60吨；同时加料、出渣、汞蒸气冷凝以及抽风等方面都作了较大改进，使高炉的生产能力和冶炼回收率都有了较大幅度的提高（由80%提高到90%左右）。因此，这一时期高炉炼汞几乎承担了我国汞的全部生产，使汞的年产量创世界最高记录。

炼汞高炉的炉身内为圆筒直井形式，外为圆形用钢板包制，内衬普通弧形粘土耐火砖，高度多为5～8米，下有炉桥和圆盘出渣及吸尘装置，炉顶设有汞蒸气出口、料钟、料斗、圆盘或皮带给料和水封糟等。其设备结构示于图 3-1。矿石从上而下，炉气自下而上进入冷凝系统。炉内和冷凝器及废气净化系统均为负压操作，负压的产生和废气的排送均通过抽风机实现。炉气无需除尘，直接进行冷凝。

入炉的矿石必须是块矿，粒度一般为30～150毫米。所需燃料为普通无烟煤或焦碳。炉内高温带的温度约800～900℃，炉气出口的温度波动在60～200℃范围内。

当入炉矿含汞品位＞0.10%时，获得的主要技术经济指标为：炉渣含汞0.001～0.004%，汞冶炼直收率约84%，总回收率90～92%，燃料率（占入炉矿重）3.7～5%，废气产量1200～1800标米^3/吨矿，废气含汞＞20～50毫克/标米^3，原矿加工费6～20元/吨等。

高炉炼汞的主要优点是设备简单，建厂快，投资少，容易控制，管理简便，水电消耗少，成本低等。缺点是机械化程度不高，生产规模受限，只能处理块矿，不能处理粉碎矿和泥矿；而且所处理的矿石品位必须在0.10%以上，才合算；产生的含汞废气量大，对环境污染严重；加料出渣时，劳动卫生条件不理想；冶炼回收率不高，而且只能生产金属

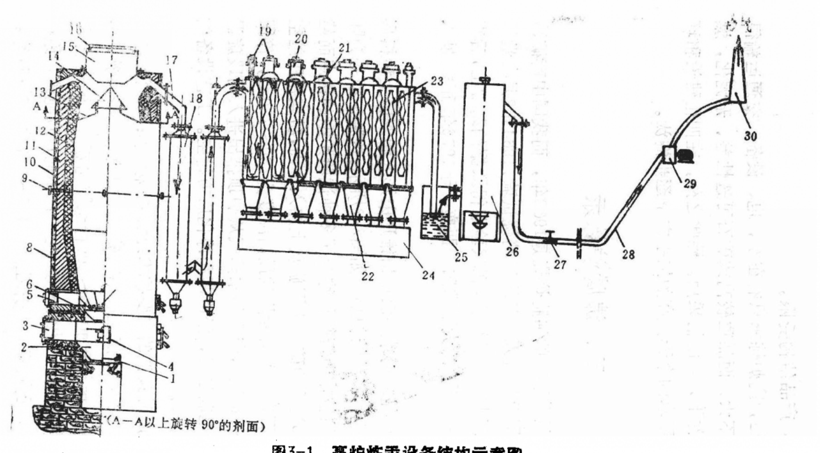


图3-1　高炉炼汞设备结构示意图

1-渣斗控制器；2-渣斗；3-1$^{\#}$工作门；4-圆盘下渣机；5-2$^{\#}$工作门；6-集渣斗；7-圆锥炉桥；8-炉壳；9-测温孔；10-石棉粉；11-青砖；12-粘土耐火砖；13-支架；14-圆锥布料器；15-料斗；16-水封盖；17-导气管；18-列管换热器；19-水封盖；20-清理孔；21-上弯(盖)；22-下弯（斗）；23-波形板淋水装置（冷凝管亦可用不锈铸铁或陶瓷管组成）；24-收汞槽；25-冲击池；26-废气净化装置，27-闸门；28-陶瓷管或其它耐腐材料导气管；29-抽风机；30-烟囱。

汞单一产品，产品结构受限。

鉴于上述，高炉炼汞只有在水、电、设备、交通运输很困难，矿量不大，而品位较高或矿石可选性差、无泥化，燃料方便等条件下，可酌情采用。除此之外，在四化建设和环境保护高严要求的今天，高炉炼汞应予逐步淘汰。

三、沸腾炉炼汞

原苏联报道汞矿的沸腾焙烧是1963年，而我国中南矿冶学院1959年即开始贫汞矿的沸腾焙烧试验，1964年2月在贵州汞矿已进入工业规模的研究。在试验取得数据的基础上，后来建成了面积3.75米^{2}的大型沸腾炉两座，于1973年正式投入工业生产。

工业生产是采用单层双稀相锥形床形式和双层上稀相形式的沸腾炉进行。其结构形状如图3-2所示。这种炉型是为降低煤耗和提高技术经济指标综合了多种试验炉型的优点而建造的。0～13毫米的矿石用螺旋从上加入炉内，粉煤用压缩空气送入。砂石在沸腾层受热的最高温度为730～780℃，停留的时间约9～10分钟，产生的汞蒸气从炉顶排出进入两段旋涡收尘和高温电收尘器，经冷凝和净化后方排空。工艺设备的流程示于图3-3。

工业生产时获得的主要技术经济指标为：炉渣含汞0.002～0.005%，冶炼直收率82%，总回收率85～90%，燃料率7～10%，废气产量600～800标米^3/吨矿，废气含汞25～120毫克/标米^3，电耗30度/吨矿，水耗1吨/吨矿，原矿加工费13.61元/吨矿，炉床生产率100～287吨/米^2·日等。

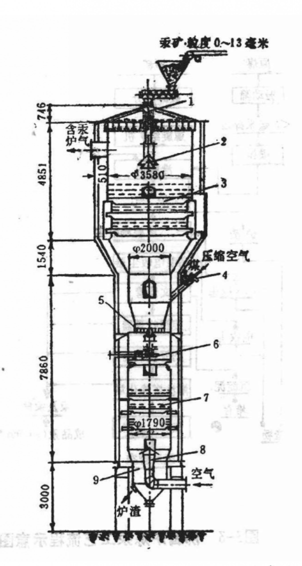


图3-2　1.35米/2单层双稀相锥形床沸腾炉

1.加料装置；2.布料器；3.上部稀相换热装置；4.加煤装置；5.风帽；6.内部排渣装置；7.下部稀相换热装置；8.进风管；9.渣斗

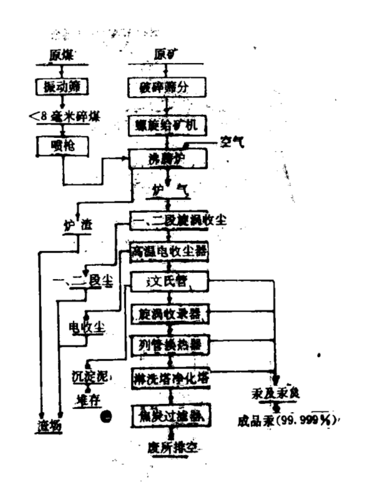


图3-3 沸腾炉炼汞工艺流程示意图

沸腾炉炼汞的主要优点是生产效率高，处理量大，原矿直接入炉。其缺点是：汞冶炼直收率不高；燃料消耗大（为高炉的两倍）；含汞废气及炉渣量大，对环境污染严重，劳动卫生条件差；设备和操作管理复杂，并且设备腐蚀严重，维修工作量大，成本较高等。实践证明，由于存在如上缺点，尚未妥善解决，所以汞矿目前采用沸腾炉冶炼的工艺流程，有待进一步研究和探讨。

四、蒸馏炉炼汞

在古代，汞的提炼最初就是用蒸馏炉制取。使用天锅、地锅加上简单的木制冷凝箱的形式，就是土法生产汞的方式之一。这种生产汞的方法一直延续到高炉炼汞的前夕。1963年初，开始了汞矿石浮选的连续生产，产出的浮选汞精矿当时用马弗炉蒸馏。后来发展成为至今的电热回转蒸馏炉处理浮选汞精矿的冶炼工艺。由于该流程本身具有一系列优越性，因而已成为我国现行汞冶炼的主要方法。

湿的浮选汞精矿经电热螺旋干燥机烘干后，从炉头连续送入蒸馏炉。在具有一定倾角和炉体转动的条件下，炉料从炉头沿螺旋轨迹通过高温带进入炉尾被排出。有限的空气从炉尾进入炉内与辰砂反应，生成的汞蒸气经炉头引至冷凝器。冷凝器的结构形式与高炉大同小异，所不同之处只是其规模和设备体积小得多。电热回转蒸馏炉处理浮选汞精矿的炉体结构如图3-4所示。炉体类似旋窑的结构形式，分成三段：中部为加热段，直径较大；两端较小，似腰鼓形。当处理含硫＜5%的汞精矿时，炉体可用铸铁制成；处理高硫（S＞15～30%）汞精矿时，应用不锈钢炉体，并加衬辉绿岩防腐层方可。中部加热段炉体的直径现为370～530毫米，总长2～5.8米，不锈钢炉体的厚度为8～12毫米。炉体倾角1.0～4.0度，每分钟1～5转，由马达带动。炉子处理精矿能力波动为0.5～4.0吨/日。电热体温度800±50℃，炉料温度为700±50℃，汞精矿在炉内停留的时间为35～50分钟，炉头或炉尾负压控制为3～6毫米水柱。

生产中获得的主要技术经济指标为：浮选汞精矿含汞品位为8～30%，炉渣含汞0.01～0.004%，汞冶炼直收率86～95%，选冶总回收率90～96%，废气量300～500标米³/吨精矿，废气含汞3～20毫克/标米³，电耗300～500度/吨精矿等。

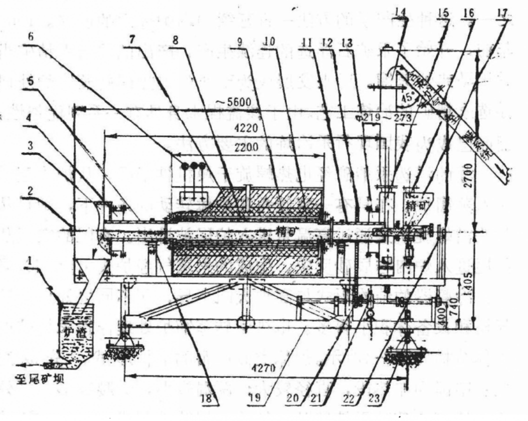


图3-4　电热旋转蒸馏炉结构示意图

①水封渣桶　②炉尾观察孔　③炉渣箱　④炉尾密封装置　⑤炉尾　⑥电源　⑦保温层(石棉粉及轻质保温砖)　⑧不锈钢炉体（精矿蒸馏段，内衬辉绿岩防腐层30～50）　⑨粘土耐火砖（内挂电热体）⑩辉绿岩防腐层　⑪炉头　⑫大链轮　⑬炉头密封装置　⑭炉气导管　⑮尘汞沉降室　⑯精矿斗⑰加料螺旋　⑱炉体托轮　⑲支架⑳小链轮（节距19.05）　㉑减速箱及马达（功率3千瓦）　㉒三角皮带轮　㉓炉体倾角调节螺钉

20多年来的生产实践证明，重、浮选-蒸馏法炼汞在经济效果、操作管理和主要指标、劳动卫生条件、资源的开发利用、产品结构等方面均比高炉、沸腾炉炼汞优越，尤其是对环境保护和汞毒及汞污染的防治，比其它火法好得多，因此该法是目前我国生产汞和朱砂较为合理的流程。但汞精矿干燥还可进一步完善，废气的净化尚应重视和加强。

五、汞蒸气的冷凝

火冶汞时，矿石或精矿经高温焙烧后，辰砂与氧反应生成的金属汞呈蒸气状态，随炉气被抽入冷凝系统。当炉气温度降至汞蒸气开始凝结的温度（露点）时，气态汞便凝结呈液态汞。根据炉气质量的不同，凝结的金属部分呈活汞，部分与烟尘等混合形成汞炱。

炉气通过冷凝器，除汞蒸气被冷凝外，还有金属氧化物蒸气、水蒸汽、某些有机物及少量二氧化硫等。这些组分在炉气中的比重较少。而大部分炉气，包括氮、过剩氧、大部分二氧化硫或二氧化碳，只是通过冷凝器并不起什么变化。

回转炉、沸腾炉和多膛炉处理汞矿石产生的炉气，在进入冷凝器前，必须经仔细除尘。但高炉和蒸馏炉的炉气则无需作这样的处理，可直接进入冷凝系统。高炉如蒸馏炉炼汞炉气冷凝的流程如图3-5所示。

从物质在饱和蒸气中含量的研究得出：若知金属汞蒸气的压力P，则每立方米的饱和蒸气所含汞的克数可用以下简化式算出：

$$x=11.8p\ 克/米^3$$

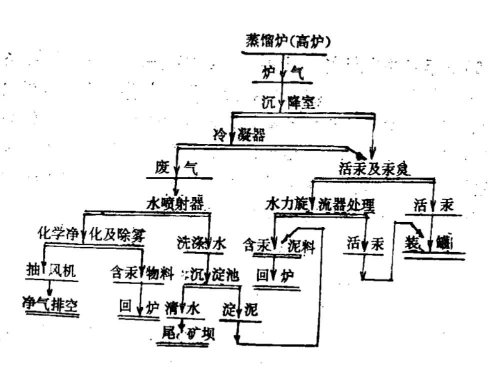


图3-5 蒸馏炉和高炉炼汞炉气的处理流程

饱和蒸气中汞的含量与温度的关系已示于图2-2。炉气中汞蒸气开始凝结的温度，用下式求出：

$$t=\left(\frac{-3066}{\lg a-\lg n-4.8235}\right)-273\quad(℃)$$

式中

a——矿石品位的百分数；

n——冶炼一吨矿石或精矿所产的炉气量（米^3）。

根据热传导的通式，冷凝器所需的冷凝面积为：

$$F=\frac{Q}{k\cdot(t_1-t_2)}\qquad(米^2)$$

式中 k——传热系数，千卡/米^2·小时·℃；对不同的热传导形

式，k有不同的值。当空气—金属—空气传热时，k=5～10；空气—金属—水时，k=30～70；空气—陶瓷—空气时，k=4～8；空气—陶瓷—水时，k=23～55；空气—木料—空气时，k=0.3～0.8。

Q——炉气被冷却所放出的热量，千卡/小时；

t_1、t_2——被冷却的气体进口与出口的温度，℃。

目前，我国炼汞的冷凝器多用铸铁和陶瓷管制成，其单体结构与安装情况如图3-6和图3-4所示。蒸馏炉炼汞炉气进冷凝器的温度一般不超过180～200℃，出器温度通常为20℃左右。汞蒸气的冷凝效率一般可达99.990%以上，冷凝效果尚好。但因热力学和动力学因素的影响以及环保的要求，冷凝后的废气含汞浓度仍然是很高的，有待研究改进。

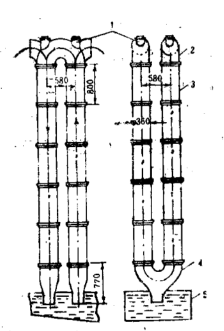


图3-6 陶瓷冷凝管的结构及安装示意图（管道为双列串联）

1——清理孔；2——上弯管；3——中间直管；4——下弯管；5——收汞槽

长期的实践证明，现行铸铁和陶瓷管材料的冷凝器在密封、耐腐和防治汞毒及污染等方面，还存在一些问题。随着我国现代化建设的发展，对炼汞冷凝器可逐步改为薄壁不锈钢管，或其它耐腐、散热性好的材料。它的结构形式亦可采用列管、沉浸、水套等式样，或其它强化散热的装置。但应注意密封性好、冷凝效率高、不易堵塞和便于出汞、清

洗及维修等要求。冷凝管安装的地点，应有利于汞珠及含汞物料的收集和清除，以减轻汞毒和减少污染源。冷凝管下部的收汞槽，应建造为架空方式，以消除汞渗漏。采取如上的改进，无论从经济效益上，或防治汞毒及汞污染、改善劳动卫生条件等方面，均是十分必要的。

六、汞炱的处理方法

汞炱是火法炼汞的中间品，它是由金属汞、水、烟尘、碳氢化合物，以及少量油脂、硫酸盐等物质所组成。现行火法炼汞还不可避免地要产生大量或部分汞炱，市售的汞产品则大部是从汞炱的处理中获得。过去，汞炱的处理均用火炒或加石灰、炉渣灰等手工方法处理，因其有汞毒严重，卫生条件极差，劳动强度大，对工人的健康危害极大等缺点，1972年作者之一研究试用水力旋流器处理汞炱。实践证明这是一种较理想的可行的方法（详见第八章之四）。

七、湿法炼汞

20世纪50年代末，我国对汞的水冶曾进行试验。1963年贵州万山汞矿建立过工业试验的水冶厂，日处理浮选汞精矿可达0.5吨。1971年1座年产140吨汞的湿法炼汞厂在广西金城江建成投产。

汞的湿法冶炼最大的优越性是无汞蒸气产生，生活及生产环境中汞蒸气的含量均可达国家规定的卫生标准以下，这是火法流程目前难以实现的，因此劳动卫生条件较好。这一

优越性，也是吸引人们不断探求的主要着眼点。其工艺流程包括精矿的浸出和汞的析出两道工序。

（一）浸　出

湿法炼汞的原料是较高品位的浮选汞精矿，用Na_2S作浸出剂。浸出是在常温常压下，于搅拌槽中进行。浸出后，汞转变为硫代汞酸钠而进入溶液。浸出时，发生的化学反应如下：

$$HgS+Na_2S=Na_2HgS_2$$

为防止Na_2S的强烈水解和保证过程的顺利进行，浸出液中必须加入NaOH，以满足所需OH^-的浓度。

从浸出液中还原汞，可用电解或置换法进行。

（二）电　解

汞的电解与其它有色金属不同。电解液为碱性溶液，电解时，阳极和阴极用隔膜分成两个室进行。阳极液电解时发生的主要化学反应为：

$$2OH^- - 2e = H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

$$S^{2-} - e = S^-$$

$$S^{2-} - 2e = S$$

$$2S_2^{2-} + 3O_2 = 2S_2O_3^{2-}$$

$$S^{2-} + 2O_2 = SO_4^{2-}$$

阴极液电解时发生的主要化学反应为：

$$HgS_2^{2-} + 2e = Hg + S^{2-}$$

或　$$Hg^{2+} + 2e = Hg$$

湿法炼汞的试验流程如图3-7所示。半工业试验的电解槽的结构如图3-8所示。

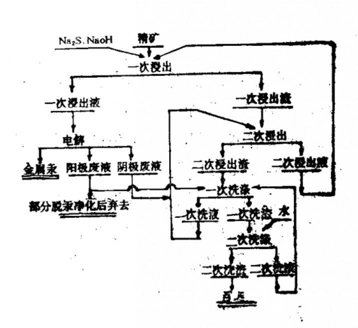


图3-7　湿法炼汞扩大试验流程示意图

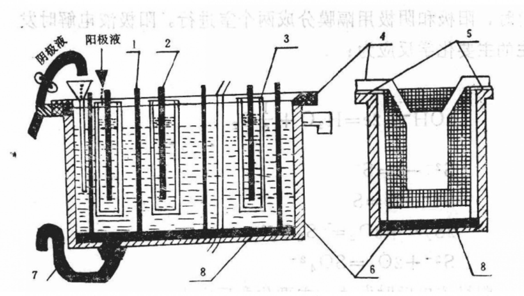


图3-8　混合型隔膜电解槽结构示意图

1.阴极片；2.阳极片；3.帆布隔膜；4.胶木板；5.导电棒；6.电解槽；7.排汞管；8.阴极汞

工业生产获得的主要技术经济指标为：汞浸出率99.38%，浸出渣含汞品位0.1～0.15%，槽电压2.2～2.8伏，阴极电流密度50安/米^2，阴极电解前含汞60～100克/升，电解后含汞8～18克/升；电流效率85～90%，电解时每吨汞耗电1500～1800度，活汞产出率98.7%，阳极泥占产汞量重0.11%，汞冶炼直收率96.63%，总回收率97.0%，产1吨汞的冶炼加工费1850元。

（三）置换法析出汞

用置换法从浸出液中还原汞，通常可用铝作还原剂。置换沉出汞的反应如下：

$$2Al+3Na_2HgS_2+8NaOH=3Hg+6Na_2S+2NaAlO_2+4H_2O$$

按上式计算，每置换1吨汞，理论上需0.5347吨苛性钠和0.0903吨铝；但实际上消耗的数字为：苛性钠0.3吨（因部分NaOH可再生），铝0.167吨。金属汞的直收率80%以上，残渣含汞较高。需金属铝作置换剂，是该法的主要缺点，所以在工业生产上尚未应用。

实践证明，湿法炼汞虽具优点，但由于目前该流程尚存在弃渣含汞高，固液分离困难，循环液膨胀严重，废液和废渣难于处理等问题，致使这一新法在工业上还不能与火法抗衡。

八、汞的净化提纯

无论火法或湿法产出的汞，一般均含有少量杂质，汞的

纯度低于99.9%，通常含有有机物、金属、气体和机械等杂质。含有这些杂质的粗汞，不能直接应用于工业、科研和其它专门技术中。根据国家标准和用户要求，必须对粗汞加以净化提纯，以满足现代化建设的需要。我国汞的标准列于表3-1。

表3-1　　汞的标准

牌　号	代　号	含汞%不小于	含不挥发渣滓%不大于
高纯度一号汞	Hg-01	99.9999	0.0001
一号汞	Hg-1	99.999	0.0010
二号汞	Hg-2	99.99	0.0100
三号汞	Hg-3	99.9	0.1000

注：（1）所有品号的汞均应具有银白色的镜面，不含机械混合物（沙子、渣灰等）。

（2）高纯度汞，和一号汞在白色光的滑纸上，或光滑瓷片上均不得残留遗痕。

（3）任何品号的汞，放入硝酸（比重1.2）中，均得完全溶解。

汞的净化提纯，就方法实质而言，可分为物理法、化学法和电解法三大类。

我国汞实用的净化方法，同时包括物理和化学的净化过程，其工艺流程如图3-9所示。由汞厂送由汞厂送来的粗品若表面有一层油污或其它汞齐和化合物，应先用分析纯硝酸或浓硫酸（几十或一二百毫升）处理，继用木棒不断搅拌，使杂质与试剂不断反应，几十分钟或若干小时后，把酸和反应产物一并去掉。如粗汞较为干净，则无需进行上述操作，

可直接实行过滤处理。第一次过滤主要是除去汞中绝大部分渣滓、水分等，过滤喷头用几层普通毛巾作滤布即可。第二、三次过滤须用麂皮作滤层，在麂皮上还需铺垫1～2层毛巾和1层丝绵，过滤装置如图3－10所示。

粗汞
↓
一次过滤（毛巾和纱布滤层）
↓
二次过滤（麂皮滤层）
↓
三次过滤（同上）
↓
纯汞贮槽
↓
漏斗（漏斗上铺毛巾或手帕）
↓
汞计量器
↓
装罐
↓
取样（按部颁标准）
↓
包装
↓
出厂

图3-9　简易净化汞的工艺流程示意图

实践证明，欲使汞顺利通过麂皮（不能用针穿孔），并具有生产所需的流量，必须使过滤喷头与贮汞器保持0.6米以上的高差，使之产生足够的压力。按介绍的装置操作，根据原始粗汞的质量不同和过滤的速度，工作中应及时更换麂皮和过滤层，以确保过滤的质量。经两次麂皮过滤的汞，表面应无任何渣滓，似光洁银镜。一般的渣滓、水分和有机物以及某些汞齐杂质，大部分均可被除去，汞的纯度可达99.9990%，无需再行净化提纯，它的物理化学性质也相应符合部颁标准的要求。这样的纯汞，便可装入经洗净的汞罐。

由于该法简单易行，净化效果良好，因此现已为汞企业广泛应用。

如经上述方法处理，仍不合部颁标准要求，或欲生产更高纯度的汞产品，则可根据杂质的形态、种类和产品的要求，进一步采用化学、电解和真空蒸馏等法精炼提纯。

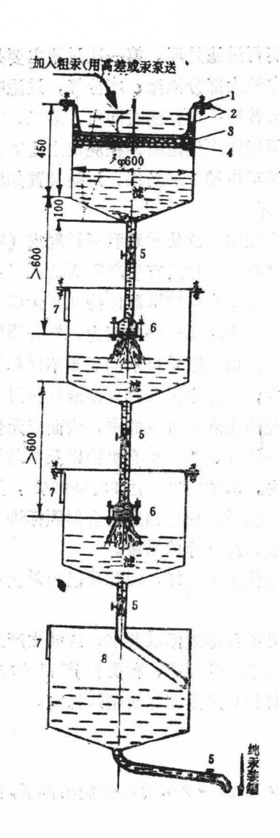


图3-10 净化汞的简易装置示意图

1.压紧法兰；2.毛巾；3.过滤层（毛巾、纱布等棉织物，5～10层）；4.杉木栅；5.闸门；6.麂皮过滤喷头；7.工作门；8.纯汞贮槽

第四章　生产和用汞过程中有害物质对人体的影响与防治

一、概　况

当生产或使用汞时，除汞对人体的危害以外，还会遇到一系列其它有害的物质。例如产生的二氧化硫等对人体的危害和环境的污染也十分严重。

另外，生产中因往往需要破碎、筛分、运输等，所以还存在粉（烟）尘的危害。粉尘中较有害的成分是石英（游离二氧化硅），它是造成矽肺病的根源。

有的汞矿同其它有色金属矿一样，其成分比较复杂，伴生有多种元素，其中有些可能是有毒的物质。它们除以粉（烟）尘的形式危害人体和污染环境外，还可溶于水中，以可溶性离子或化合物污染环境，也会使人体健康受到影响。

在湿法炼汞或某些用汞部门中，需用某些有毒害的试剂；工艺过程中，化学反应可能产生有毒的物质，如不注意也会受害。

因此，在汞生产及其有关过程中，除防治汞的危害外，还应注意和防治其它有害物质对人体的影响和环境的污染，这同样是一项直接关系到职工健康、开创文明生产新局面不能忽视的工作。

二、粉　尘

生产过程中有不少工序会产生粉尘：矿石或燃料的破碎、筛分和运输；工艺中常有干料的排出；由于设备结构不完善和操作控制不当或生产故障等等，均难以避免粉尘的产生。

在车间空气中，粉尘最高容许浓度的标准，取决于它的组成，因此其标准的规定是有区别的。由于游离二氧化硅（SiO_2）往往是粉尘中主要的有害成分，所以对它在空气中的含量控制较严。我国在工业企业设计卫生标准中，制定了不同的游离二氧化硅含量的最高容许浓度的标准。其中对含有80%以上游离二氧化硅的生产性粉尘，不宜超1毫克/米^3；对含有10%以上游离二氧化硅的粉尘，最高容许浓度为2毫克/米^3；对石棉粉尘及含有10%以上石棉的粉尘，最高容许浓度为2毫克/米^3；对含10%以下游离二氧化硅的滑石粉尘，最高容许浓度为4毫克/米^3；对含10%以下游离二氧化硅的水泥粉尘，最高容许浓度为6毫克/米^{3}等。

生产过程中，若存在有白云石、石灰石和重晶石之类的粉尘，则空气中粉尘的含量不应大于6毫克/米^3；菱镁矿的粉尘不应大于10毫克/米^3；无毒的粉尘其最高容许量也不能超10毫克/米^3。

根据粉尘的颗粒大小，可分为：可见的（大于10微米）、细微的（0.25～10微米）、显微镜辨认的和电子显微镜可现的（小于0.25微米）等不同的种类。

漂浮微尘可吸入呼吸道的深部，进入人体后，还会引起

扩散。危险性最大的是小于10微米粒级的微尘，因为较粗颗粒的粉尘进入人体时，其中一部分在外呼吸道（鼻腔）沉淀而被粘液吸附，只有一部分或小部分才到达支气管（鼻咽部）。

漂浮的粉尘进入人体到达肺部经积累后，便会得尘肺病；受含游离二氧化硅粉尘危害的尘肺病，则通称为矽肺病；受碳尘（黑）等影响的尘肺病，则称之为烟子病（或煤肺病）等。在这些尘肺病中，最严重的是矽肺病，它有可能转为肺结核。

粉尘有它各自的几何形状及其菱角和锐面，当进入人体后，它可创伤外部呼吸道的组织、角膜和结膜。如长期在粉尘浓度超标的环境中工作，呼吸道的功能可被破坏，以至使整个有机体形成病态。

为了防治粉尘对人体的危害和环境的污染，必须采取预防为主、防治结合的原则。主要可从以下方面着手：

第一，在工艺流程中，应尽量减少粉尘的产生。凡有粉尘的作业必须专设有效的湿式或干式除尘装置，杜绝粉尘在空气中扩散。这在设计和方案选择时，必须事先认真考虑，同时在生产后还需不断改进和完善。

第二，在产生粉尘的地点，应尽量采用负压操作，将粉尘引入负压系统处理。

第三，应保证作业点的空气新鲜，并使其沿一定方向流动。

第四，严格执行生产中的各项安全技术规程。

对个人的预防方面，可据粉尘的浓度和种类，分别配戴一般口罩或专门的防尘（毒）面具及防尘口罩。现使用的防

尘（毒）面具或防尘口罩，其除尘效果一般较好，除尘率可达95～99%以上，因此工作时必须配戴。在不影响呼吸的情况下，使用潮湿的口罩，其除尘净气的效果更佳。然而，一些生产厂家，对配戴防尘口罩或普通口罩不够重视，认为戴与不戴关系不大。改变这种状况，应从面具（口罩）的生产和使用两方面考虑：使用方面，首先应加强防尘的宣传教育，提高对防尘的认识和自觉性，同时应把配戴防尘用具固定在安全技术规程内，经常检查，并把此项工作与个人利害关系联系起来；防尘用具的制作方面，应不断改善和提高面具和口罩的质量，使其呼吸阻力小（$<0.5\sim3.5$毫米水柱）、重量轻、使用方便舒适、适应各种环境，而不失去净气的性能等。

采取如上措施后，粉尘对人体的危害和对环境的污染，必将得到有效的防治或消除。

三、石　灰

我国汞矿大都含碳酸盐，其中主要有石灰石和白云石。含这种成分的汞矿，在火法炼汞，尤其是高炉冶炼时，相当大的部分已被煅烧为石灰。另外，在汞的生产或有关工序中，有时也需用石灰。譬如在汞矿浮选时，有的需用石灰作抑制剂或调整剂等。

众所周知，石灰粉尘是一种强烈的刺激物。它吸入人体后，会迅速地刺激外部呼吸道分泌粘液的膜，从而引起咳嗽和打喷嚏，使人很难受。

当生石灰进入人体后，危险性更大，它可在人体呼吸道

内发生如下反应：

$$CaO+H_2O=Ca(OH)_2 \quad \Delta H^\circ_{298}=-26160卡，$$

$$\Delta G^\circ_{298}=-15828卡。$$

从热力学上看，这是一个放热反应，1摩尔氧化钙经消化后，可放出26160卡热量，而且在常温下，该反应能自动地迅速进行。因此，它对人体的危害大，除强烈的刺激作用外，还可引起组织的烫伤。尤其是石灰对眼睛的分泌粘液的膜有严重的破坏作用，即使是极少量，也会引起结膜炎及其他眼病。

因此，车间空气中，石灰的最高容许浓度宜不超3毫克/米^3。为了保证人体健康，在空气中存在有石灰的环境里工作时，必须配戴防尘面具（口罩）和镜框密闭的防护眼镜。

若石灰粉尘进入眼睛时，首先应立即用水流冲洗10～30分钟，而后应立即到医院治疗。治疗时，先可用5%的氯化铵溶液或0.01%的乙二胺四醋酸二钠液洗涤，然后用0 5%的对卡因溶液逐滴润湿眼睛。如经上述处理后，石灰微粒尚未消除的，则可用甘油和水（比例1：3）裹覆，并迅速转送到专门的眼科治疗。

如皮肤被石灰烫伤时，可用矿物油或植物油把粘附的石灰洗除，然后用5%的柠檬酸、酒石酸、醋酸或稀盐酸溶液进行湿敷。

四、砷与锑

这两种元素在汞矿石中以硫化物的形态存在，此时不显

其剧毒的性质。但当矿石经高温氧化焙烧后，它们便转变为氧化物：

$$2Sb_2S_3+9O_2=2Sb_2O_3+6SO_2$$

$$2As_2S_3+9O_2=2As_2O_3+6SO_2$$

并部分或绝大部分挥发，与汞蒸气一道进入工艺气体，然后于除尘器和冷凝系统中被富集。

由于汞原矿经浮选时，砷锑硫化物的疏水性与硫化汞相近，它们在浮选过程中均可大量进入浮选汞精矿，因此当火法处理这类汞精矿时，无论在汞炱或是在炉渣中，砷锑氧化物的含量均较高。国内某汞厂的汞炱中含As5.9～10%，Sb2～5%；其冷凝管后烟道沉集物含As15.25%、Sb6.5%。国外有的汞厂产出的汞炱中含As_2O_3高达70%。同时这类矿石或其精矿冶炼后的炉渣中，含As、Sb也相应较高。故处理或运输这类物料时，必须注意防治它们对人体的有害影响和环境的污染。

纯态的三氧化二砷（As_2O_3）是白色晶体或非晶体的物质，密度为3.86～4。120℃时便开始挥发，300℃时挥发的速度剧增，500℃时它的蒸气压力已达760毫米汞柱。三氧化二砷微溶于水，溶解度随温度的升高而增大：0℃时为11.9克/升，98.5℃时达75.5克/升。

三氧化二砷是剧毒物质，俗称砒霜或白砒。人口服三氧化二砷5～10毫克，会发生中毒，致死量为0.06～0.2克。

在工业生产中，对操作人员来说，主要应防止吸入含有三氧化二砷的烟（粉）尘，或饮入含该成分的生活品。当砷的氧化物及其盐类进入人体后，它对人体的危害主要是刺激植物神经系，并增大血管壁的渗透性，造成对组织给养的破

坏。

当人体通过消化系统，摄入砷的化合物时，急性中毒的症状为：口腔有金属味、发烧、口干、不断呕吐，继而头部和胃剧痛、大便稀、发绀、抽筋、接着体温下降、心力衰竭、脉搏微弱，直至死亡。

砷化合物的蒸气及粉尘可刺激眼睛的粘液膜和外部呼吸道，使鼻的粘液膜发肿；结果发生伤风感冒、头手和脚剧痛等症状；还可发生肝硬变、黄疸和肝脾肿大等。

皮肤接触砷化合物时，会发生湿疹、湿疖，严重时出现溃疡等。据报道，该物还是使人致癌的物质。

在车间空气中，三氧化二砷和五氧化二砷的最高容许浓度为0.3毫克/米^3，居民区大气中砷化物（换算成As）的最高容许浓度为0.003毫克/米^3，地面水和生活饮用水中砷的最高容许浓度为0.04毫克/升。

当砷从胃肠道进入人体，引起急性中毒时，应采取急救措施。先用煅烧氧化镁的热悬浮液（20克/升）把胃洗净，接着服用消毒剂，直至控制呕吐。然后再施用解毒剂（100毫升中含硫化氢0.5～0.7克、苛性钠0.1克、硫酸锰0.38克和食用苏打1.2克）100毫升引入胃中，用200毫升水把胃洗净。经这样处理后，可内服20毫升25～40％的葡萄糖液和500毫升维生素C及50毫克维生素B_1。如病情尚未好转，应采取其它方法治疗。

三氧化二锑Sb_2O_3为白色晶态粉状物质，有两种晶态：一为斜方晶体，比重5.6；另一为正方晶体，比重为5.22～5.33。它的熔点为656℃，沸点1425℃，当温度升至1000℃时，大量挥发。在空气中，三氧化二锑的蒸气一般呈烟雾形

态。三氧化二锑实际上不溶于水（15℃时溶解度为0.016克/升，100℃时为0.1克/升），但能良好地溶于盐酸中，弱溶于硝酸和沸腾的硫酸。

锑的氧化物为有毒物质，三价较五价毒性大。三氧化二锑对人的致死量为0.5～1.0克，中毒剂量为0.2克。锑的氧化物摄入人体后，可引起恶心呕吐、腹痛、流涎、心脏衰竭、直至死亡。若吸入锑及其化合物的粉尘，可引起呼吸困难、肺损胸痛，严重时，发生窒息而死亡。其对皮肤的危害，主要表现为发痒、红肿、皮炎和脓疮等。

三氧化二锑粉尘在车间空气中的最高容许浓度，同三硫化二锑（辉锑矿）的最高容许浓度一样，通常宜低于1毫克/米^3。锑在地面水中的最高容许浓度是0.05毫克/升。

在汞冶金厂矿中，砷锑及其化合物对人体的影响，主要发生在汞炱或烟灰的干式或火法处理及炉渣的运输等方面。应针对砷锑富集和较多产生粉尘的工序，不断改进工艺设备、实行密闭负压和机械化自动化操作等，操作人员必须配戴劳保用品和防尘面具。

五、二 氧 化 硫

硫化矿的火法冶金，都产生大量的二氧化硫烟气。现今有条件的有色冶炼厂，几乎都把附产的二氧化硫用以生产硫酸。但由于生产硫酸对烟气的质量、数量等均有一定要求，加之经济效益等方面的原因，全国火冶汞厂排出的含二氧化硫的炼汞废气，目前均未利用。因此，不同程度地存在着二氧化硫危害人们健康和污染环境的现实问题。火法炼汞产生

的二氧化硫，大部分通过烟囱排空，少部分从烟道逸出，有些从收汞槽的冷凝水或工艺系统的废水中析出，也可直接从系统中泄漏等，因而遗散于车间厂房的空气之中，使得炼炉烟道（囱）的周围草木不生，农作物受影响，环境遭到污染。为改变这一长期未解决的状况，拟先用化学法将工艺气体中的二氧化硫加以净化和回收，然后再专门除汞，这是办法之一。办法之二是，在净化废气中的汞的同时，将二氧化硫一并除掉。这两种方法在技术上均是可行的。最后的尾气还应用高烟囱排出。这样便可免除二氧化硫和汞的危害与污染。

二氧化硫为无色气体，具有强烈的刺激性气味。其密度2.927，比空气大；熔点－76.1℃，沸点－10℃。它能溶于水形成亚硫酸，0℃、5℃、10℃、20℃、25℃时，1体积水中所溶解的二氧化硫气体体积分别为79.789、67.485、56.647、39.384、和32.76。当温度升高和气氛降压时，它又能从含亚硫酸的水溶液中解吸出二氧化硫气体。它还溶于乙醇和乙醚。在触媒作用下它可氧化成三氧化硫。

二氧化硫进入人体后，在外部呼吸道以至肺部，均可形成亚硫酸，使呼吸系统受到刺激，引起鼻炎、结膜炎和支气管炎等；随之出现干咳，嗅觉和味觉减退，烟喉和胸部剧痛等难受症状。若吸入高浓度的二氧化硫气体，便发生急性支气管炎，引起喘息、甚至喉头痉挛而窒息。

即使空气中二氧化硫含量较低（3～6毫克/米^3）时，人们也可感觉到它的气味，对人体健康已存在潜在的威胁。因此《工业企业设计卫生标准》规定车间空气中二氧化硫的最高容许浓度不得超过15毫克/米^3，居民区大气中最高容许

浓度一次为0.50毫克/米^3，日平均为0.15毫克/米^3。

根据上述，在含二氧化硫的环境中工作时，必须配戴专门的防毒面具；应急时，可利用二氧化硫气体能溶于水的性质，配戴湿口罩是最简单的保护呼吸器官的方法。但这样的口罩应及时洗涤，以除吸附的二氧化硫。

当发生二氧化硫中毒时，应立即将患者送到新鲜空气处，让其充分呼吸新鲜空气，必要时供给纯氧。然后用2%的盐水溶液洗涤患者眼、鼻、口腔和咽喉。若患者呼吸困难，则必须从鼻孔滴入4～5滴2～3%的麻黄素溶液，皮下注射1毫升0.1%的阿托品液。此时，在颈部施用热敷是有益的。给患者止咳可用可待因、狄奥宁和饮入适量2～3%的食用苏打溶液。

六、硫化氢

当用硫化钠Na_2S浸出汞精矿湿法炼汞，或制取朱砂、处理某些废水，以及启开硫化钠容器及其使用过程中，常有硫化氢气体析出。由于硫化氢能良好地溶于水中，常温下1体积水能吸收3体积多的硫化氢。这就是汞蒸气冷凝、净化和烟道系统的冷凝物中含硫化氢的原因之一。溶有H_2S的水当温度升高时H_2S可从水中析出而污染空气。

硫化氢的化学性质不稳定，易燃无色、具强烈臭鸡蛋味，密度为空气的1.3倍多，溶点－82.9℃，沸点59.6℃，可溶于乙醇、甘油等中。

当空气中含H_2S为1.4毫克/米^{3}时，便可明显嗅出它的存

在。但在高浓度H_2S的环境中工作，由于人的嗅觉神经已被麻痹之故，反而感觉不出。

硫化氢是一种有毒的物质。它主要刺激人的中枢神经系统，对眼和呼吸道有强烈的损害，引起眼受刺激的硫化氢浓度为14毫克/米^3。轻度或中度中毒的H_2S浓度为98～210毫克/米^3（数小时），其症状主要是：头痛、头晕、呕吐、恶心、四肢无力、失眠和胃肠炎、支气管炎、肺炎、神经受损等。重度中毒的H_2S浓度为151～227毫克/米^3，严重急性中毒的H_2S浓度为1060毫克/米^3，其症状除较轻度和中度症状加剧外，还可因中枢神经麻木而昏迷、意识丧失、直至窒息而死。

在工厂或实验室中，当遇硫化氢中毒时，应立刻进行抢救。首先把中毒者送至空气新鲜处，让其充分呼吸新鲜空气。若中毒至深，应迅速送往医院急救，先输氧并进行人工呼吸，同时皮下注射1%的山梗（菜）碱溶液1毫升。还可饮用含苏打的热牛奶或具有疗效的矿泉水。药物治疗可用可待因、狄奥宁。要注意，急性硫化氢中毒若不急救，有死亡的危险。

根据H_2S发生的地点，可设抽气罩以及参照粉尘和SO_2防治的有关原则与方法处理，以消除其危害和污染。

七、二硫化碳

汞矿浮选时，常用黄药作捕收剂，该品受潮或在水中便可分解出二硫化碳CS_2。

二硫化碳CS_2的工业品系黄色，主要因其析出硫所致。

CS_2的密度为1.26，熔点－108.6℃，沸点46.3℃，极易挥发，其蒸气较空气重1.6倍，易燃，在空气中能形成爆炸性混合物。二硫化碳可溶于苛性碱和硫化碱溶液中，几乎不溶于水中。该化合物在工业上主要用作溶剂，可用硫蒸气与红炭反应而制得。

二硫化碳具有极难闻的臭鸡蛋气味，其最小可嗅浓度一般为0.05毫克/米^3，最大不可嗅浓度为0.04毫克/米^3。长期吸入低浓度二硫化碳或含它20毫克/米^{3}的空气时，可出现慢性或轻度中毒；数日吸入含$CS_2$300～900毫克/米^{3}的空气，便发生中度中毒；吸入含$CS_2$1000～2000毫克/米^{3}或更高浓度的空气，仅几小时，头便剧痛或昏迷，出现急性中毒。受二硫化碳毒害的，轻者有如醉酒、出现头痛、头晕、恶心、食欲不振等；重者失去嗅觉、意识不清、晕倒、甚至窒息死亡。

慢性中毒的主要症状是：四肢无力、记忆衰退、反映迟钝、失眠多梦等，有的可发生多发性神经炎和视、听觉障碍等。

根据《工业企业设计卫生标准》规定，车间空气中二硫化碳的最高容许浓度为10毫克/米^3，居住区大气中最高容许浓度一次为0.04毫克/米^3；地面水中最高容许含量为2.0毫克/升。

在汞矿浮选中，二硫化碳来自黄药。应从两方面加以防治：首先，黄药仓库须安装抽气烟囱，加强通风，并有易于索取和负压状态的工作门，凡进库的工作人员应戴防毒面具；第二，在浮选车间的黄药给料机及其溶解槽上方，应安装抽气罩。其它防治原则和方法，还可参照粉尘和二氧化硫与之类似的部分进行。

钠性苛及钠化硫、八

在汞的湿法冶金、粗汞净化提纯及其它有关工序或试验中，可用到硫化钠或苛性钠。苛性钠又名烧碱或氢氧化钠，系白色固体物质，易吸水和极易溶于水中(常温为420克/升)，溶解时放出大量溶解热（10100卡/摩尔）。

根据《工业企业设计卫生标准》规定，车间空气中呈漂浮微粒的苛性碱（换算成NaOH）的最高容许浓度为0.5毫克/米^3。

若皮肤上碰到苛性钠时，会引起烧伤和剧痛，形成溃疡和湿疹。倘若遇上苛性钠溶液，则对人的刺激和引起的疼痛更剧烈。苛性钠进入粘液膜，尤其是眼睛的粘液膜时，其危险性更大。甚至当最小数量的碱液进到眼内时，除严重损坏结膜和角膜外，还可引起虹膜病。

从上看出，当使用苛性钠时必须特别小心谨慎。在启开盛装苛性钠的容器（桶、箱）、或使用和溶解苛性钠时，必须戴上密闭和紧贴面部的眼镜与橡皮手套等劳保用品，严格遵守安全技术操作规程。

苛性钠溶液碰到皮肤后，被灼烧处应先用水流洗涤10分钟，然后用 5 %的醋酸、酒石酸、盐酸或柠檬酸溶液湿敷。

若碱液进入眼睛时，应立刻用水流或生理盐水细心地洗涤10～30分钟，然后需用 2 %的普鲁卡因液或0.5%的对卡因液滴入眼中。一昼夜需重复洗涤几次。

硫化钠对人的危害除与苛性钠大同小异外，它遇酸还会产生硫化氢气体，这点还须多加注意。

九、金属汞

在生产和用汞部门中，汞可由三种途径进入人体：第一，呼吸道。从呼吸道进入人体的汞蒸气是危害健康的主要方面。第二，消化系统。因用污手食物、吸烟等把汞带进口腔所致。第三，皮肤。处理汞炱或检修、清理带汞的设备、粗汞净化提纯和装罐计量以及穿戴粘附汞的劳保用品等可能使汞从皮肤摄入人体。

在生产和用汞部门中，汞蒸气进入空气的途径是多方面的。大量的生产废气从烟囱排入大气，这是主要的，约占火冶汞金属损失的4～5%，仅此项每年将有数十吨金属汞呈气态抛入大气。除此之外，还有从炼汞炉、冷凝器、抽风和整个烟（管）道系统可能的漏气；粗汞净化提纯车间内的空气及排出的含汞废气；冷凝器、汞炱处理及含汞沉淀泥的场地上等洒落的细小汞滴的蒸发；用汞部门中产生的含汞废气等。这里应着重提出一点，就是洒落在地面上的细微汞珠往往不被人们所重视。从物理化学的研究得出，液体的微小颗粒与平面液体的表面性质是大不一样的。例如液体的蒸气压与其曲率间的定量关系已由凯尔文公式所表明：

$$\ln\frac{p}{p_0}=\frac{2\sigma}{rp}\cdot\frac{M}{RT}$$

式中 P——为半径r的液滴的蒸气压；

P_0——为平面（半径为∞）液体的蒸气压；

σ——液体的表面张力；

M——液体的摩尔质量；

r——液滴半径；

ρ——液体密度；

R——气体常数；

T——温度。

从上式明显看出，凸面液体（$r>0$）的蒸气压大于平面液体的蒸气压。也就是说，曲率大的微小颗粒的液体的蒸气压大于曲率小的大液滴者，更大于曲率半径为∞的平液面者。而且颗粒越小，其蒸气压越大。因此，首先应尽力避免汞珠的滴落；在汞滴洒落后，必须采取有效的处理方法，使用捕汞器加以收拾，即使在低洼处或裂隙中残存有少量汞粒，也应用化学法或其它措施加以清除干净。否则微粒汞的大量蒸发，将会使空气受到不断的污染。

根据《工业企业设计卫生标准》和《工业三废排放标准》以及有关标准的规定，车间空气中汞蒸气的最高容许浓度为0.01毫克/米^3，居民区大气中为0.0003毫克/米^3；排放废气的最高容许浓度为0.01毫克/米^3，与车间空气标准相同（从中看出，车间空气中汞的最高容许浓度似乎偏高，值得研究）；地面水中汞的最高容许浓度为0.001毫克/升。

在生产和使用汞的过程中，急性汞中毒主要发生在人工锅炒汞炱和生产事故，或工艺系统大量冒漏的情况下，此时工作区的空气中，汞蒸气的浓度可达1.5～5毫克/米^3。这样高浓度的汞蒸气吸入人体后，将使操作者发生急性汞中毒。由于劳动条件和生产工艺的不断完善和进步，在我国现行汞厂矿和用汞部门中，急性汞中毒的情况很少发现。

在空气含汞浓度为0.6～2毫克/米^{3}的条件下，长时间工作，易发生慢性重度汞中毒。在汞蒸气浓度为0.01～0.04毫

克/米³的情况下，长期工作时，可导致慢性轻度或中度汞中毒。在慢性汞中毒的前期，通常尿汞和发汞增高，一般无汞中毒的临床表现，此时已为“汞吸收”阶段。

综上所述和有关资料介绍，车间空气中含汞蒸气的浓度，应控制在0.01～0.001毫克/米³以下，才较为安全可靠。这点还可从空气中含汞浓度与尿汞和血汞的关系，得到充分的证明（图4－1和图4－2）。

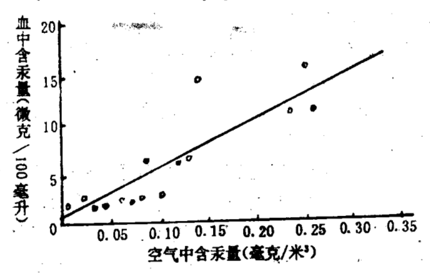


图4-1 空气中含汞浓度与尿中含汞的关系

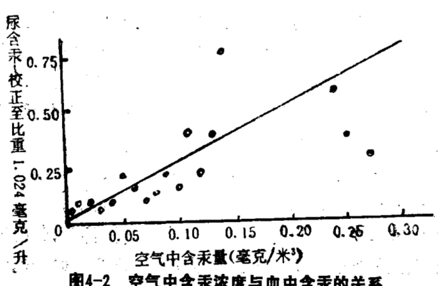


图4-2 空气中含汞浓度与血中含汞的关系

关于汞毒及汞污染的防治，除上所述外，更重要的应从汞厂矿的厂址选择、工艺流程、生产建设、三废治理和建立有效的安全技术规程等方面入手，把汞毒及汞污染消除在生产工艺过程中，这是最为积极的方案。

十、汞的有机化合物

在汞冶金中，直接遇汞的有机化合物尚少。但在用汞部门或处理某些副产物中，有时会出现或需利用汞的有机化合物。当生产汞的杀菌剂粒子散、灭尔谷仁等，则需利用氯化乙基汞。

粒子散是滑石粉同2％的氯化乙基汞〔C_2H_5HgCl〕的混合物。灭尔谷仁是氯化乙基汞同六氯化苯（666）和滑石粉的混合物。

氯化乙基汞为剧毒物质，白色结晶，熔点192.5℃，密度3.48。20℃时于水中的溶解度为1.4×10^{-4}；易溶于酒精和冷的苛性钠溶液（溶解度约为20％）。

根据《工业企业设计卫生标准》规定，在车间空气中，有机汞化合物（皮）最高容许浓度为0.005毫克/米^3。

氯化乙基汞与皮肤接触后，会造成很久不能痊愈的烧伤。无论从皮肤或呼吸道进入人体的氯化乙基汞，作用到心脏器官和中枢神经系统之后，均可造成严重中毒或慢性中毒的症状，使人的嗅觉减退、出现流涎症、头痛、头昏等。

防治氯化乙基汞对人体的危害及环境污染的方法，可参照防治汞毒及汞污染的措施进行。

第五章　生产和用汞部门的厂房、设备和设施的工业卫生要求与环境保护

一、概　　况

由于汞及其化合物的理化性质和它在矿石中的形态，决定了汞的生产工艺流程和设备的结构形式，以及为适应生产所提出的各种要求与措施。在汞的生产中，除具一般有色金属冶金对厂房、设备、环保等要求外，还应着重考虑汞毒和汞污染的问题。这是文明生产和环境保护发展的形势需要。要使汞的生产和应用部门达到上述要求，成为无毒、无污染和文明生产的工厂，这就需要生产过程中的每一道工序都能符合国家的规定。对工艺流程、厂址的选择、厂房设计与配置、设备结构及室内设施等加以周密的考虑，使之合理、完备。这些工作进行得如何？不仅体现在经济效益上，而且直接关系到投产后汞毒及汞污染的防治效果。可以说，这是现今企业能否办好和生存的第一步，因此十分重要。但是，在过去的汞企业或用汞部门的建设中，这些却往往注意得很不够。

二、厂矿区

1.厂址选择与道路要求　汞是有毒且于常温常压下易挥

发的金属。因此，选定居住生活区应远离炼汞厂或汞污染源1000～2000米以外，同时不应设在生产区的下风方向。厂区内的公路及可能有汞或含汞物料洒落的道路应铺上沥青或建成水泥路面，以防汞的渗透和汞尘飞扬。道路两旁应设沟渠并具坡度，定期进行冲洗，间隔一定的距离，需设洒水龙头和收集池。

厂矿部、车间休息室、食堂、会议室、机修车间等应足够远离汞生产场地，建在常年的上风方向，空气中汞的浓度应按居民区空气含汞标准要求，并必须搞好所辖区的绿化工作，以防汞毒危害。

2.渣场（坝）的选址要合理　（见第十一章之四）。

3.零、配、废件场　在汞的生产和使用部门中，往往需要临时性的堆放生产中使用过的或检修拆下被汞污染的设备和零配件及某些原、材、废料等。这些物件也必须有专设的场地放置，并需加以专门处理。由于这些物件也是汞的污染源之一，因此该场地的选址，同样应设置在厂矿部或车间的常年下风方向，并用坚固的混凝土修筑或钢板焊制而成。地面应具有适当坡度，备有收集槽等，便于用水冲洗，以免汞的蒸发和随脚带走而扩大污染。

4.炼炉及其它回收汞装置的设置　在设计选冶汞厂工艺流程的配置时，对于较多矿点的较大型或相当大的中型汞矿山，选厂宜单独建立，而汞精矿应实行集中冶炼为佳。后者也同样适用于应用汞较多的城市。因为汞精矿实行集中冶炼或含汞物料实行集中处理，除技术和经济上有利外，它还能对三废进行有效的综合治理。这样，不仅减少了汞污染的面积和范围，对环境保护和职工健康有利，而且还可化害为

利，实现三废资源化。

实践证明，炼汞炉的合理位置应建在远离居住区1000～2000米以外的地方为佳。同时，冶炼汞厂的厂址同样须设置在常年主风道的下风方向、空气流动较好、位置较高处为宜。这是由于汞蒸气约为空气重的7倍，在静止空气中，位置越低，汞蒸气浓度越高。某厂的蒸馏炉建在低洼、死弯和空气较静止的背风处，厂内外空气含汞浓度均超过国标规定许多倍。

在没有条件使选冶汞分开的企业，炼汞炉也必须远离居住区，尽量把炉子与其它工段适当隔离，并需采取改善环境的相应措施。该企业炼汞炉的位置也同样应设在全厂的下风方向，以免冶炼系统和汞毒源影响其它工段的环境。

但是，汞精矿或其它含汞物料的干燥工段，应与其冶炼工段紧密配合，实行密闭、负压、机械化或自动化送料。

5.抽风系统的合理配置　实践证明，抽风系统的配置合理与否，它是正常生产、也是汞毒及汞污染的防治和环境保护的关键。这方面，现行某些汞厂矿长期存在的不合理配置必须改进（见第八章之三）。

三、厂房及其它建筑物

汞是属于有毒物质，对其生产厂房和有关建筑物，必须考虑这一特点。如果气候或其它条件许可的话，炼汞厂的冶炼炉设置在敞开式或半敞开式的厂房下较为合适。粗汞净化提纯、99.999%以上的纯汞生产及汞的装罐等工艺均应在较为封闭的车间内进行，但均需安装良好的抽风装置，保持室

内空气新鲜，室温维持在16～18℃为宜。

实践证明，一般的混凝土、水泥抹灰和木材等建筑材料均是较易吸附汞蒸气的；在许多情况下，汞蒸气可从空气中冷凝或被吸附，而富集到厂房或建筑物的裂隙、凹处和不光滑面上。在建筑材料中积存的汞，几年或更长的时间内，都是周围空气的污染源。如有裸露的细小汞珠存在，其危险性更大（见第四章之九）。

根据上述特点，在设计和建造炼汞厂的厂房时，混凝土结构及其它材料的构件应加以必要的处理，尤其是厂房的基层最易富集汞。为了保证汞的不可渗透性，对于冶炼炉、汞蒸气冷凝系统、汞炱处理、废气废水净化系统以及有关沉淀池等处的地基，应采取整体的钢筋混凝土基础施工，水磨石地面结构。在浇灌混凝土以后，其表面应用专门的水泥砂浆抹面。为防止形成裂隙，混凝土或抹面层应进行专门的保养处理。整个地表应做成中部凸起或坡向排水系统（坡度1.5～2％），并具水沟的形状，以便能顺利收拾散汞及其它含汞淀泥物。

实验室、粗汞净化或高纯汞生产的车间，以及汞易飞溅、滴落的地方，甚至车间办公室的地表，亦可使用聚氯乙烯塑料板或橡胶板及其涂层等；薄材覆盖，或涂刷环氧树脂。但采用这些材料，需用粘胶或其它胶结材料，使其固结。

生产、用汞部门、净化提纯汞的厂房及车间的修建，其内外墙壁、天花板、门窗等均应光滑、平整，并且厂房内的墙壁其上下左右的交接处，应抹成圆弧（避免直角），以减少汞及含汞尘的积存。同时，墙壁应用过氯乙烯漆或其它化

学性质稳定的磁漆和光油或环氧树脂加以涂刷，以便于清洗。

对于动力和照明线路以及所有管道系统，均应采用潜入式安装，仅个别特殊情况，方可暴露在外。所有管道亦同样应加涂化学性质稳定的漆和光油。这项工作与文明生产和安全生产有关。

汞的仓库应建在同生产厂房隔离的地方，不能设在居住、生产或辅助建筑物的地下室，一般均与粗汞净化提纯车间毗邻。同时，应安装经常起作用的自然通风或机械送排风装置。所排气体必须经离地面高度15米以上的烟囱排出，此烟囱应高出周围最高厂房的屋顶2米以上。修建仓库的土建要求，应与生产汞的厂房要求大致相同。

炼汞厂除在值班操作间，设置必要的盥洗装置外，还必须修建专门的洗澡更衣室。它包括淋浴、更衣、工作服的洗涤及其脱汞和修补等。这些房间一般均是相邻或互通的。房屋内外的建筑除与炼汞厂房的结构要求大致相同外，一般尚需加设暖气装置。在更衣室内，根据工作人员的多少，应设立一排排衣柜（具出气孔），供放便衣和工作服用，以防汞的污染与扩散；同时，在更衣室内，应设高锰酸钾溶液嗽口的设施。脏工作服经洗净后，送烘干脱汞（见附录四）。

对于洗澡更衣间排出的所有废水、废气，均应符合国家规定的排放标准，污染物超标的泥渣应加以收集处理。

四、操作控制间与值班室

在现行汞选冶厂矿和用汞部门中，操作控制间与值班室

一般应靠近主机，设在比较适中且能眺望主要设备、受尘毒和腐蚀性气体影响较小的地方。其建筑结构的要求与厂房相同。对室内的要求如下：

1.光线要好　采用自然光源和电光源相配合，尽可能多地使用自然光源，保证对各种仪器、仪表观察的能见度及其记录。

2.空气流通好　操作控制间和值班室是工作人员不能离开的重要场所，室内空气的质量除影响工作人员的健康外，还对各种仪器、仪表的正常工作和寿命、准确及灵敏度等也有影响。室内的空气和进入室内的空气应符合国家的有关标准。主要从两方面加以控制：一是空气中的含尘量应符合标准；二是空气中各种腐蚀性气体的浓度应低于国家规定的范围。为此，必要时，亦可采用相应的净化、通风措施。

3.不能直接烧煤炉取暖　室内烧煤炉取暖，存在烟灰大、烟气中二氧化硫腐蚀仪器仪表和煤炉温度波动大等不利因素，对仪器仪表的正常工作影响很大，因此宜用电炉或蒸气取暖。用电炉取暖时，也同样应严禁人为带入汞精矿或含汞物料于电炉上，造成汞的蒸发污染。

4.保持整洁的环境　室内不能用干式方法进行清洁扫除，宜以拖布擦洗，力戒灰尘飞扬影响仪器仪表。另外，整个室内应常保持干燥状态，湿度过高，会对仪表、线路和各种接头等带来某些副作用。

五、供暖、通风、供水与排水工程

1.通风　炼汞炉及用汞部门的各式汞回收器、汞精矿及

含汞物料的干燥间、某些汞炱处理和冷凝间、粗汞净化提纯和成品间、实验室、工作服的烘干脱汞间、以及矿石破碎、运输等过程中，都会产生汞蒸气、烟（粉）尘及其它有害物质，这些工作间及场所，均须建立机械通风，或有效的自然通风装置。由于汞蒸气较重，有的工序或操作间还必须加设下部通风、抽风装置，才能使室内环境达到要求。目前，某些汞冶炼车间或使用汞的部门往往忽略了这一点。

通风装置排出的废气在进入大气之前，视有害物质的含量多少，可进行净化除汞及除尘等。通风废气排出的烟囱高度，至少也应高于厂房最高建筑物2米以上，出口废气中含有害物质的浓度应低于国标规定。

炼汞车间或用汞部门的汞回收器的工作室，其间的空气成分可用自动记录气体分析器，或经常取样的方法，加以监测，做到心中有数。

汞及其有关的实验室，应在烟柜上下安装抽风装置，并保证在通风柜的截面上，具有0.7～1.5米／秒的空气流速（1米^{2}的通风柜截面上不能小于460米^3/小时空气），以保持空气的新鲜。

2.供暖　中央控制室或车间和工序的仪器、仪表间，其取暖方式应与本章第四节的要求基本相同。烟气等对仪器、仪表无影响的工作间，可用煤炉取暖。洗澡和更衣间应用蒸气取暖较妥。

3.供水及排水工程　在炼汞厂的主要生产车间或辅助车间中，应安装生产、生活用水以及排水工程的管网和相应的高位槽与收集池。如果炼汞厂规模较小，可不专设生活用水工程。炼汞厂的所有废水，均需净化除汞及其它有害物。净

化后应返回生产、循环使用为佳。生产废水的循环使用，不仅具有防污染和保护环境的意义，而且还能收到较好的经济效果。在特殊情况下，如废水不能返回，其中有害物质的含量，也必须符合工业废水的排放标准。

不论生产废水或生活、粪便的废水，均不准放入渗水井。从洗澡更衣间排出的废水，可排至生活粪便废水的下水道，或在不影响生产的情况下，排入生产废水系统中。

六、工艺设备安全生产的要求

现代化的汞矿选冶厂几乎均是机械化或自动化作业，机械设备的数量较多。防止人身和设备事故的发生，实现安全生产，与做好汞毒及汞污染的防治工作也是有关的。为此，必须搞好以下基本的安全防护工作。

1.对所有处在运动状态的、操作人员容易接触的设备、机件以及传动机构等，应安装牢实可靠、便于安全检查和润滑的防护罩。只有那些转速很低又无影响安全生产的设备例外。

2.在具有较大危险性的地方，为了提高工作人员的注意力，可对运动的设备涂上颜色，其护罩也涂同色；必要时，应悬挂显目的警告牌，以保证设备和人身的安全。

3.安全防护罩与设备之间的间隙，当使用网状（格子）结构时，以不小于100毫米为当；当使用整体（薄钢板)护罩时，应不小于50毫米。护罩在地基或设备基础上的固定点不应少于3点，并须用螺栓或铰链固定，不能使用铆、焊的固定方式。

在采矿选冶厂中，必须安装防护罩的主要机械设备大致如下：

（1）三角皮带的传动装置须安装牢实的安全罩，护罩与设备的间隙应考虑到运转时皮带的振摆，其防护罩的形式如图5－1所示。

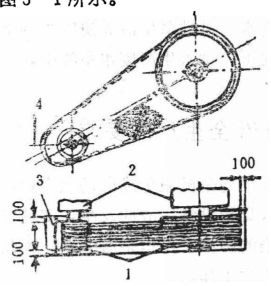


图5-1 三角皮带传动装置的护罩简图

1—皮带轮；2—设备；3—护罩；4—张紧皮带装置

（2）齿轮传动和某些滚筒的托轮应加坚固结构的外壳保护，其中包括轴等在内。如用网状护罩时，网孔不大于20×20毫米。

（3）飞轮安装防护罩时，应包括轴在内，护罩上应设观察和检查孔或工作门，罩与飞轮之间的间隙应保持150毫米。

（4）联轴节也须加防护罩，其结构如图5－2所示。

4.为了保证安全，避免触电，必须安装接地装置。该装置应与电气设备的金属部分和机体接通，当绝缘异外遭受破坏时，此时电压则下降。通常应把电机、变压器、机械设备、电气传动装置、仪用互感器的二次绕组、配电盘、控制盘及操纵柜的机架和金属结构、金属电缆结构、电缆套管外壳、导线的金属套管等接地，并安装好地线。接地可用金属管、角铁等牢固地（置于深处）同大地连通。为此，常可用金属结构、钢筋混凝土基础的钢筋、地下水管等作为地线。

对正在检修而又载流的设备的临时性接地线，可用轻便、柔软的多股裸铜导线，其截面积不能小于25毫米²。它与设备的连接，可用焊接或螺栓固定。

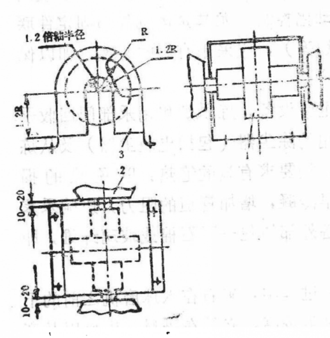


图5-2　联轴节的保护罩简图
1—联轴节；2—联动装置（设备、机组等）；3—保护罩

5.为了设备和人身的安全，还应在转运矿石的皮带运输机的适当位置上，安装停车的事故按钮。如皮带机长度大于30米时，可用专门吊绳连接按钮，便于随时开停（图5－3）。

6.为了达到文明、安全生产的目标，符合工业卫生的要求，根据

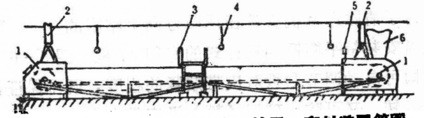


图5-3　皮带运输机的事故停车和抽风，密封装置简图
1—密封罩；2—抽风装置；3—移动式的小桥；4—停、启联锁小绳；5—湿式除尘的给水点；6—矿石从矿仓或给矿机来的下矿管

汞矿选冶工艺的特点，应着重防治汞蒸气和粉尘等的危害，为此：

（1）不论是生产汞的单位或用汞部门，必须对炼汞炉

或其它回收汞的装置、加料系统、工艺气体的冷凝和净化设备、从炉子下渣处直至烟囱整个烟（管）道等，实行有效的密封，并尽可能实现自动化控制。尤其是运动件与固定件联接处的密封（回转蒸馏炉等），应采用有效的装置，加以保证。

（2）对于工艺的主要设备，炼汞炉和用汞部门回收汞的装置、过程中可能使用的除尘器（包括电收尘器）及从炼汞炉至冷凝器的导管等，均要求有效的绝热，以免热的损失，而导致汞蒸气的过早冷凝，增加管道的阻力，影响汞蒸气的顺流。一般可在设备外部加包一层石棉或玻璃纤维，即可达到。

（3）在汞矿的选矿过程中，矿石在入球磨机之前的干式破碎或筛分中，往往粉尘较高，必须在进料、出料以及产生粉尘的作业点上，安装旋风除尘器，或湿式喷雾除尘器；同时抽吸的含尘废气应加以净化处理（冲击式净气或其它方式）后，方能排空。除尘装置的结构形式示于图5－4和图5－5。

7.为了清除运输机皮带在返回方向上粘附的矿泥等物质，应当安装带平衡锤的杠杆式的专门刮板（图5－6）。此种结构可自动调节刮板对皮带贴紧的程度，既可保证设备的安全运转，又可防止矿泥（粉）沿皮带走廊不断撒落。

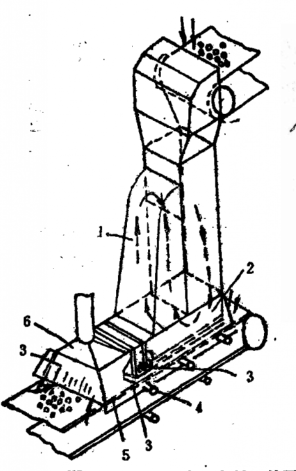


图5-4　下料管除尘密封罩简图

1一金属外罩；2一鱼鳞板密封装置；3一橡皮挡板；4一橡胶带；5一吸尘区域；6一吸尘罩

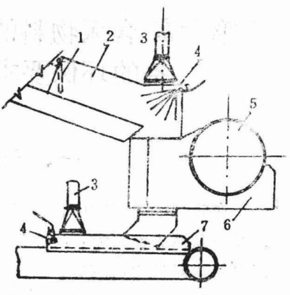


图5-5　腭式破碎机密封装置简图

1一自由悬挂链；2一给矿机的密封装置；3一局部抽风；4一湿式除尘喷雾器；5一破碎机飞轮保护罩；6一破碎机外壳；7一下料管的密封装置

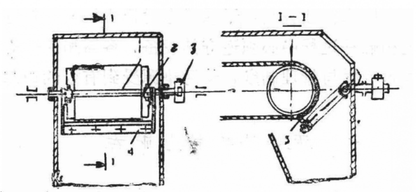


图5-6　清扫皮带运输机的刮板装置简图

1一轴；2一开口销；3一平衡锤；4一刮板的框架；5一杠杆；6一刮板

第六章 含汞物料的贮运及冶炼前准备的环保要求和安全技术

一、概　　况

在我国的汞厂矿中，含汞物料在冶炼前对环境所造成的污染可从两方面考察：一是汞对环境的污染和人体的危害；二是粉尘对健康的影响。

在井下开采的汞矿，矿石中的汞一般呈硫化汞形态；但由于成矿和其它原因，也有少量或极少量呈自然汞存在。因此，采矿时既有粉尘影响，也有汞蒸气的污染。当矿石在进入选冶过程中，这些问题也同样存在。

汞矿石经冶炼后，除获产品汞外，还伴产沉淀泥、汞炱渣、各种含金属汞的烟尘和废渣废料等，其中所含的汞以金属汞的形态较多。这类物料在回炉处理前的准备中，存在着金属汞和烟（粉）尘两方面的危害。由于这类物料通常较为粘稠，含金属汞往往较高，干燥状态时粉尘极易飞扬等，因此在装运和贮存过程中必须遵守其设备、容器和操作等方面的安全技术规程与管理制度，使污染源受到有效的控制。

二、原料的运输与贮存

我国汞矿的开采，从井下运出多用容积较小的U型矿车，所以特大块度的矿石在井下已被破碎或二次爆破。矿石出井

后，一般转至上有格筛的矿仓，块度大的矿石多用人工破碎筛下后，进入破碎系统。从井下开采的汞矿石，也有用汽车运至较远的选冶厂处理，但矿石进入破碎系统前的程序大都相同。

当矿车用电机车牵引运输汞矿石时，列车行驶的速度不宜过高（＜4～5公里/小时）。卸汞矿时必须待列车完全停稳、操作人员戴好防尘面具（口罩）及所有劳保用品后，才能进行。对未被筛下的大块汞矿石，现行汞厂矿一般均系人工大锤破碎，工作时劳动强度大、粉尘浓度高。这里也应安装有效的通风吸尘装置，使人工破碎大块时，保持空气的新鲜。此外，在格筛上操作，要牢固站稳，并注意矿石飞溅伤人。

若矿仓中出现矿石堵塞或悬料情况时，下至矿仓处理或捅矿的操作人员应系牢安全带，或站在保险的位置上进行。操作时须带好防尘面具，并应有两人以上合作。工作中如需照明，只准采用12伏以下的电光源。在处理悬料未毕前，矿仓下部的破碎机或运输机不准启动。

前已提及，由于沉淀泥、汞炱渣、各种烟尘和废渣废料中主要含有金属汞，所以对这类物料的装运和贮存应有严格的要求。为防止运输这类物料时沿途撒落而污染环境，必须使用专门的密闭容器包装，不能用翻斗汽车直接装运。装卸时，都应在通风吸尘和戴好防尘（毒）面具及其它劳保用品的条件下进行。这类物料集中贮存时，料仓应注意密闭，产生的废气含汞超标时，应引入净化系统处理。过程中所有工具和包装容器使用后，需洗净的则洗净，而后应置于专门的室内保存，盛含汞高的物料的容器还需加以密闭为妥。

总之，在汞生产及其使用部门中，这类物料的收集、装

卸和处理是较为讨厌的事，并且多系人工进行，这是严重的弊端。改进的方向主要应从工艺流程和设备配置的设计上加以周密考虑，使其与主工艺紧密配合，实现自流（管道)化、机械化和自动化、以及可能的湿式作业等。

三、含汞物料的干燥

由于金属汞及大多数汞的化合物具有强的毒性和高的挥发性，决定了汞原料的干燥必须在低温下进行。我国现行的汞厂矿中，对于汞原矿在入炉前，几乎都没有建立专门的干燥工序，一般均是让其在运输或矿仓中自然干燥，自古已维持生产至今，国外也大体如此。

从20世纪60年代以来，蒸馏法炼汞得到了迅速的发展。但蒸馏炉要求的汞精矿一般含水分不能超5％，且通常以干至不粘结加料螺旋为宜。因此，目前研究较多的是浮选汞精矿和含汞细泥物料的干燥方法。蒸馏法炼汞在我国刚进入工业生产的初期内。对浮选汞精矿和含汞泥料曾采用圆盘、烘房和平板等形式进行过干燥，以应付生产急需。这些干燥方式，主要存在物料的干燥温度控制不准（局部温度过高）、生产率低、劳动强度大（作坊式手工操作）、汞毒及其污染极为严重等缺点。尤其是当某些原矿中含有自然汞或物料中混有金属汞时，更加剧了汞蒸气的污染和危害。因此，这些敞开式的烘烤方法应予淘汰。

对于浮选汞精矿或含物料，无论采用何种干燥设备与方式，必须满足：（1）能自动恒定物料的干燥温度在150～200℃以内，以免HgS与氧反应生成汞蒸气，污染环境和危害

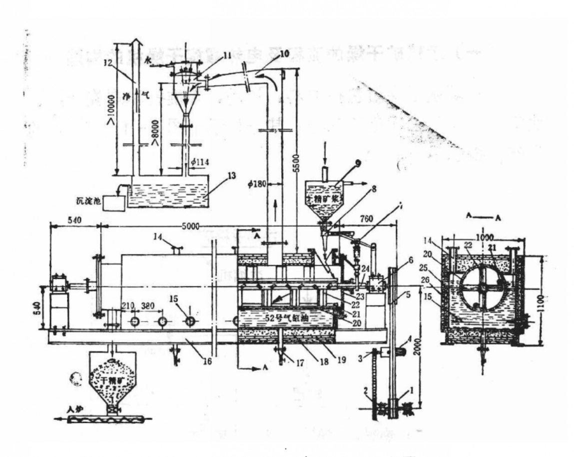


图6-1　电热螺旋干燥机结构示意图

1-小三角皮带轮；2-大链轮；3-小链轮；4-减速电机(2.8千瓦、出轴转速48转/分)；5-大三角皮带轮；6-铸铁瓦座；7-加料装置；8-ϕ50球阀；9-0.3米$_3$精矿浆贮槽；10-废气管；11-除尘净化器；12-排气管；13-气水分离池；14-插热电偶、加油、排气用管；15-电加热管(SRY型，4～5千瓦/支)；16-工字钢；17-放油管；18-石棉粉；19-轻质保温砖；20-螺旋管(ϕ600毫米)；21-振打棒；22-螺旋叶片；23-端盖法兰；24-螺旋轴；25-油箱；26-铁皮外壳

人体健康。（2）干燥作业应在密闭和负压状态下工作。（3）干燥时，产生的废气必须进行净化处理，其中含汞和粉尘等有害物质的浓度应在国标规定以下。（4）干燥装置应具有足够的生产能力等。经研究，某矿研试成功的电热螺旋干燥机与水喷射净化器配套使用，目前基本上达到了以上要求，并由此而获全国科学大会奖。现对该装置简介如下：

（一）汞精矿干燥的流程及电热螺旋干燥机的构造

电热螺旋干燥机包括加料、传动、螺旋管和螺旋叶片、油箱、抽风除尘净化等部分。其结构示于图6－1。干燥的生产流程示于图6－2。

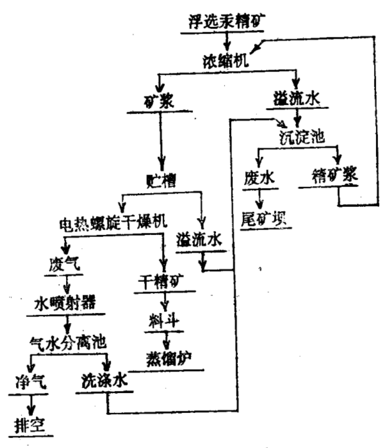


图6-2 汞精矿干燥流程示意图

1.加料及其装置　由于浮选汞精矿粘性较大的特点，宜采用流体给料方式。浮选机产出的泡沫汞精矿经浓缩机浓缩后，其底流含水控制为30%，或以其含水量低，并且流动性为佳。此矿浆可直接流入或泵至贮槽，入槽前经筛孔直径为

4～5毫米的塑料板底筛过滤，以除杂物。

贮槽的矿浆可利用机械装置连续或间断给入干燥机。连续给料可使干燥机装料系数适当、料量均匀。它既对精矿在机内的翻动、破碎和水分的蒸发有利，又可提高生产能力和减轻设备的负荷等。

精矿浆的加料装置较为简单（图6－3）。用普通球伐接于贮槽闸门之下，将球伐手柄加长与杠杆11联接，杠杆11固定在支架上可摆动。凹形上下伸缩杆9的下端托在干燥机主轴的偏心轮上。当干燥机转动时，伸缩杆上下移动而联动了球伐手柄，由此完成了矿浆自动加料程序。

2.传动装置　为确保传动装置的安全运行，使用三角皮带传动较佳。它可防止干燥机轴因故突然停转而损坏传动装置的事故发生。其转速控制为5～6转/分。

3.螺旋管及螺旋叶片　螺旋管为碳钢制成，螺旋为间断叶片（48块）构成，前半部（靠加料端方向）为不锈钢并在其顶端镶上硬质合金片，后半部为碳钢制成。为防腐蚀和检修方便，螺旋轴是用不锈钢管，并分两段,中部用法兰联接。螺旋叶片顶端与螺旋管壁的间隙应小于10～15毫米；间隙过大增加绝热层厚度，降低干燥能力；过小有碍于螺旋转动等。

为避免振打棒被叶片棱角磨断，需在承担振打棒的叶片侧面加焊钢板,以增大棒与叶片的接触面,延长棒的使用时间。

4.油箱、热源和温度控制　将标准的电加热管于油箱底部平插入过热气缸油中，油受热后把螺旋管加热，然后使管内的湿精矿被均匀加热和干燥。

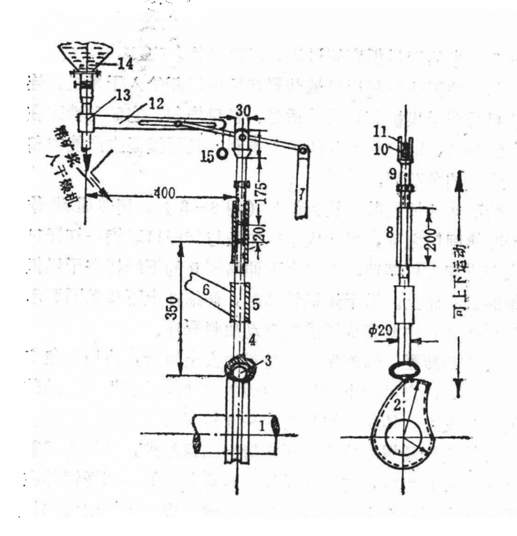


图6-3　加料装置示意图

1—干燥机螺旋轴；2—偏心凸轮；3—钢珠（∅21）；4—下部调节杆；5—套子；6—固定架；7—杠杆固定点（可左右适当调整）；8—调节螺母（M16）；9—上部调节杆；10—轴承（型号29）；11—开关球伐手柄的杠杆；12—球伐手柄；13—球伐（1～1.5英寸）；14—矿浆贮槽（0.3米³）；15—重球.

油箱为一整体，其间用钢板隔为三室（加料端、中部和尾部下料端），便于分别控制温度。考虑气缸油受热膨胀的因素，加油量只能为室容积的2/3，约为300公斤。每室装电热管4支，共12支，生产时只用2/3，余为备用。每室插有热电偶并与温度控制器连接，同时还备有手控闸刀。

干燥机实际加热的电功率为24～32千瓦。加料端油温控制为200℃（因水分大量蒸发耗热），中部油温220～240℃，尾部约220℃。因管内料温与油温有一定温差，这样的温度制度，既考虑干燥效率，又顾及安全因素，即汞的生成和挥发。

（二）汞精矿干燥的过程

精矿浆通过加料装置，自干燥机一端加入，矿浆在螺旋管内受螺旋叶片的推移，不断向尾部前进，水分被迅速蒸发；在此同时，已干成团块的精矿被断续的叶片翻刮，包括粘附在叶片及轴上的精矿在内，均被两根振打棒不断振打。所以湿精矿在干燥机内，同时进行着水分的蒸发、翻动、破碎并连续推往尾部。整个过程是在机械化、密封和负压的条件下完成的。

（三）抽风、除尘与废气净化

干燥时产生大量含尘、水蒸汽及其它挥发物的废气，用不锈钢烟管导入水喷射除尘净化器处理后，落入气-水分离池，极少量残余废气排入大气。经测定，排入大气的废气含汞浓度仅为车间空气的1/2，可见净化的效果较为理想。

根据水喷射除尘净化器的结构特点和作用原理，它对废气的净化、除尘较为彻底，每年从废气中洗下的汞精矿粉尘

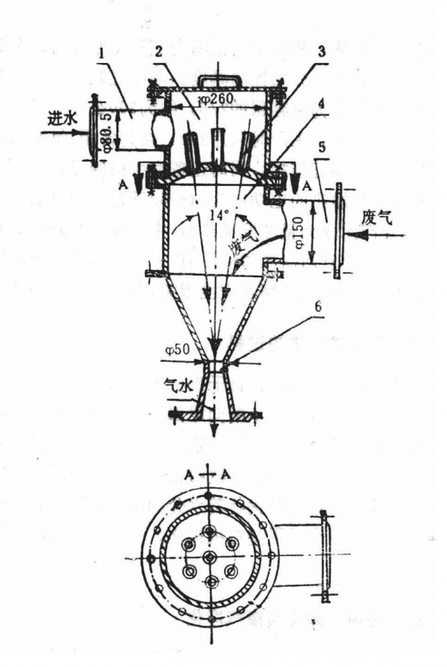


图6-4 水喷射除尘净化器结构示意图

（器体用2毫米不锈钢板焊制）

1—进水管；2—水室；3—喷嘴（总高125毫米，口径3毫米）；
4—抽气室；5—喉部（高25～30毫米）

有10～15吨，既可防治污染，又能回收大量金属，达到了化害为利的效果。水喷射除尘净化器的构造如图6－4所示。

（四）操作实践与干燥效果

在上述油温、转速等控制条件下，汞的精矿浆在螺旋管内被干燥30～40分钟后，便成粉粒状干精矿从尾部连续下至料斗。根据精矿浆或湿精矿中水分的含量不同，昼夜可产干精矿1.5～3.0吨（0.158～0.316吨/日·米^2）。干精矿含水一般均在3～5％以下，粒度小于15毫米（粒度组成及大小与给料方式和加料量等操作控制有关），满足了蒸馏炉冶炼的需要。

干的汞精矿产量直接与精矿中含水多少有关。如加入含水低于20％的精矿滤饼，干燥机的生产能力则成倍提高，水电消耗将更低。

实践表明，每吨干汞精矿耗电约300度，它直接由精矿中水分多少决定，因此水分越低越好。

当水喷射除尘净化器的进水压力为2～5公斤/厘米^{2}时，水耗为30～60米^3/吨干矿，消耗不大。

操作时如停料就应停电降温，以免由于螺旋管温度过高而引起辰砂与氧反应生成金属汞蒸气或其它硫化物的升华，造成对环境的污染等不良后果；市售的HG－52号气缸油在使用前应预先加热以除掉其中的水分，以免油入箱升温后发生冒喷事故，可用电热管插入或烧煮油的办法事先处理。

实践证明，上述干燥设备是在较低温度下干燥膏状粘性物料行之有效的装置，用来干燥浮选汞精矿或其它类似物料效果良好。物料的干燥脱水、翻动、破碎和卸矿等过程均在

螺旋管内连续进行，实现了机械化、密封和负压操作，大大改善了劳动卫生条件，极利于汞毒及汞污染的防治，消除了笨重的体力劳动，提高了劳动生产率。尤其是对干燥过程中产生的废气，采用了水喷射除尘净化器处理，它把一般处理含尘毒废气的除尘、冷却、净化和抽风等工序及专门设备，并为体积很小，结构、操作和维修十分简便，而抽风除尘和净化又较理想的简易装置。既满足了干燥的需要，又可防治汞毒和污染，还可从废气中回收大量汞精矿粉尘，获取显著的经济效果。

（五）浮选汞精矿干燥试验的动态

国外曾用悬浮气体水溶胶的方式干燥浮选汞精矿。据称干燥的温度在100℃以下，可保证获得较好的技术经济指标。但设备工作时发出的噪声大，是该法的严重缺点。

由于汞精矿和含汞物料干燥时要求的温度低，又多系膏状粘性物料，这就无疑对干燥过程带来了很大的困难。新的干燥或脱水方法，比如远红外线干燥、工频干燥等尚应继续研试探讨。

四、矿石破碎和选矿作业的环境保护及安全要求

沸腾焙烧的入炉矿石粒度要求为0～13毫米或0～30毫米，而进球磨机的矿石粒度通常以－30～－60毫米为佳。因此，在球磨—浮选和沸腾焙烧前，汞矿石一般均需经1～3

段的破碎，才能达到所要求的粒度范围，满足工艺的要求。

矿石入选冶前虽需分几段破碎，但设备的连接一般均为串联形式，因此应采用连锁装置加以控制。当其中的设备之一停车时，系统中的给矿机、破碎机、筛分机以及运输机等则可自动停车，以确保安全生产。如在生产能力不大，又为一段破碎的厂矿中，这样的连锁装置并非设置不可，各机可分别控制，但总控制盘上应装有各机的启动按钮。

前已提及，矿石在破碎运输中的除尘可分为湿式和干式两种。干式主要是采用各类除尘器；湿式则是在产生粉尘的地方安装水力喷雾器或其它湿式除尘装置,达到除尘的目的。湿式除尘在某些方面比干式优越，所以应用较广。在原矿直接入炉的情况下，当采用湿式除尘时，必须严格控制水量，或者使湿式除尘器的水分不进入矿石中，因为矿石中过多的水分会降低冶炼的技术经济指标。如破碎后的矿石进入球磨机或其它湿式作业，则湿式除尘的水用量一般还不至影响其后作业的正常进行。

在破碎过程中,使用的水力喷雾器的结构示意图6－5。水力喷雾器工作时,需控制水压为2～5公斤/厘米^2,效果较好。水耗为2.5～4升/分。被喷出的水雾具有70～90°角,长度2～3米，最终直径为1.5～2米。

破碎工段开机生产的一般程序为：首先开动除尘设备，然后依次启动运输机、破碎机等，最后开动给矿机；停机的程序则相反。

给入破碎机的矿石要均匀，不能过大过猛。若给矿机和破碎机被大块矿石或杂物堵塞，处理时应遵照设备的安全技术操作规程进行，该停机处理的就应立即停车，无需停机处

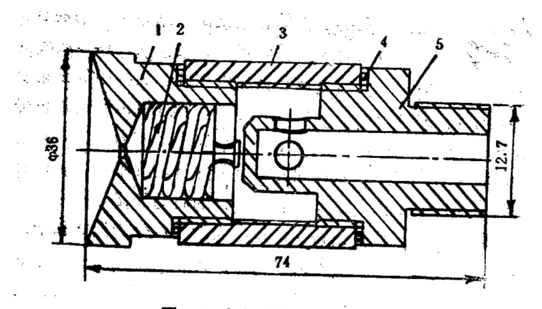


图6-5 水力喷雾器的结构

1—喷头；2—螺旋管；3—连接管；4—垫圈；5—管接头

理的也绝不能把捅条伸至尚在运转的设备中，要严防矿石垮塌、飞溅和捅矿工具使用不当而伤人等事故的发生。

在整个作业时间内，破碎工段的所有操作人员均须随时配戴防尘面具及其它劳保用品，手套最好用无指的。

在设备运转中，绝不准进行任何检修工作，诸如清理卷筒和皮带、用手调整皮带、为增加摩擦以松香擦皮带或卷筒、用铁铲清除撒落的矿石以及从皮带上下通过等等。这些工作的进行均应在停车后方可。

球磨、浮选为湿式作业，无矿石粉尘危害的问题。但作业中的设备、人身安全和浮选中使用的药剂对人体和环境的影响则不能忽视。

乙基黄药是浮选的捕收剂，为淡黄色粉末状物质。其分子式为ROCSSNa，R为烃基C_2H_5。在水中它易分解为相应的醇及二硫化碳，故现用现配，贮存时也须防潮。在空气或

水中它的分解产物具有恶心的臭鸡蛋味，对人有强烈的刺激作用，吸入后使人头昏头痛等，因此须在具有良好通风的仓库内存放，且盛装的容器必须严格密封等。如使用碱或石灰时，同样应注意安全防护。

水玻璃（$mNa_2O \cdot nSiO_2$，n/m之比为模数）为抑制剂，有时也可能用到。一般它属碱类物质，使用的安全防护事项与碱相同。

矿石的球磨、浮选虽为湿式机械化作业，无有害气体和粉尘存在。但拆换球磨机衬板时，粉尘较重；焊割时，会产生汞蒸气或其它有害气体，故检修时必须加以注意，并严格遵守有关安全技术规程。

选矿的尾矿及所有废水均应送尾矿坝贮存，并有专人负责管理和堆坝。其过滤或溢流水应符合国家规定的工业排放标准。

第七章　生产汞时汞毒及汞污染的防治与安全技术

一、概　　况

在冶金工业中，汞的冶炼可说属低温作业，炉料均未熔化，提取汞后的炉渣仍为固体排出。虽如此，在冶炼作业中，还是必须遵守一般高温冶金的安全生产程序。但是，对汞的生产来说，更为重要的是如何防治汞毒及其污染的问题。汞的冶炼与其它许多金属冶炼不同，它是把矿石中以HgS形态的汞全部变成汞蒸气，而后于冷凝器中回收，其冷凝效率又不可能达100%。这就使汞毒及汞污染的防治变得复杂化，需要采取多方面的技术措施和严守生产中的安全技术规程，才能达到要求。其中最主要是必须保证设备密封、负压操作以及尽可能实现机械化自动化和湿式作业等。在遇设备突然故障的事故中，必须具备有效的防范措施，始终杜绝汞蒸气及含汞粉尘从设备内冒出的现象出现。这些是汞冶炼作业中，环境保护与安全防护必须遵循的基本原则。生产的安全技术也必须紧紧围绕这些根本点进行。

二、高 炉 炼 汞

高炉炼汞时，汞毒及汞污染的主要方面是：工艺废气、

废渣、加料出渣时汞蒸气和粉尘的扩散、冷凝和烟道系统的泄漏以及人工处理汞炱等。废气净化和废渣的处理见第十一章介绍，本节着重讨论高炉冶炼中有关环境保护、汞毒及汞污染防治的问题。

我国从20世纪50年代初，高炉炼汞问世至今，它的加料和出渣一直是影响环境和操作人健康的两道工序，也是多年来高炉不断进行各种改革的主要对象。但时至今日，这方面存在的问题仍然是较突出的。

在加料方面，虽先后使用过水封料斗——料钟人工的和机械的加料等形式，从工艺上讲，一般尚可满足生产的要求。但由于这种结构的加料方式为间断进行，每当加料揭开水封盖时，充满了汞蒸气的料斗内负压剧减至近零或微正压状态。因此，加料时汞蒸气往往会从料斗中冒出，有时甚至大量冲向操作人员和操作台，所以这是造成汞毒及汞污染较为严重的一环。近年来，某矿对这种加料方式作了改进，采用了无料钟圆盘加料器。此装置除在布料上能满足工艺要求外，还可密封加料、防止汞蒸气的泄漏，大大改善了加料时的劳动卫生条件和空气环境。为使其进一步完善，可在圆盘料斗上部加设通风吸尘装置，把一切有害物质排出到工作间的环境之外。

在出渣方面，现还有部分厂矿的高炉仍用人工出渣，下渣时渣中残余的汞蒸气和粉尘飞扬十分严重，对环境污染和操作人员的健康威胁极大，这种出渣方式不应再继续下去。应把早已使用的圆盘机械加吸尘器的出渣装置推广到所有高炉生产汞的单位。这种出渣方式较人工操作大为进步，排渣时的汞蒸气和粉尘对人体和环境的影响可基本好转。但是，炉渣从高炉下渣口运至渣场的过程中，汞蒸气和粉尘对环境

和人体的严重影响目前依然存在。这种情况尤以人力推车为突出，因操作人员在渣车后恰迎含汞尘的热气，尤其是倒渣时更为严重。此况改进的着眼点，拟从渣车密闭、自动化运输和倒渣时降尘等方面进行为妥。

在处理结炉事故中，一定要在炉顶负压足够和尽可能少漏气的条件下，使用捅矿工具进行，切不可蛮干。当出现含汞较高的生渣或“火红炉渣”时，这时炉渣中会有大量汞蒸气继续挥发，因此渣车应在下渣口或通风吸尘区域内待冷却后方能运至规定的地方，以免汞蒸气对环境的严重污染。另外，目前某些汞厂矿的高炉仍安装旋风除尘器，其收集干汞炱的承接器也敞开置于下渣处附近，这也是污染环境的不利因素。根据高炉炼汞加料前后温差大和炉气温度低等实际情况，宜将旋风除尘器去掉，以消除这一不良影响。

为杜绝炉内正压的出现，除经常注意整个冶炼系统的负压变化外，还必须防止抽风机突然出故障。为此，须设备用的直流电源的抽风装置并实现自动控制，做到万无一失。

开炉时应严守开炉规程，尤其是引火的燃料要掌握适量，注意煤气的动态，防止吸入空气。停炉时应注意炉内的矿石必须烧干炼净，所有汞蒸气应抽入冷凝器内，以免抽风机停后汞蒸气从炉内冒出。

在整个生产过程中，必须配戴防尘、毒的面具及所有防护用品，严守冶炼的各项安全技术规程和有关制度。

三、沸腾炉炼汞

沸腾炉的结构与高炉不同，其炉顶密封较好，加料为螺

旋，故从炉顶直接冒出汞蒸气的可能性一般不存在。但粉尘问题较为严重。

渣从炉内排出虽已实现了机械化，但因入炉焙烧的矿石粒度较细（0～13毫米），焙烧后更小，又加之沸腾炉的炉渣温度较高（>300℃），所以卸渣和运渣时，粉尘和汞蒸气对环境的污染和人体的危害极大，劳动条件很差。这些均是沸腾炉工艺难以接受工业实践考验的重要因素之一。

除上所述外，沸腾炉的炉渣由于粒度较细，对河流与农田的危害也较严重。故须建立专门的渣坝堆存，不能让其自流污染环境。渣坝址的选择及其修建等可参见第十一章所述。汞毒和粉尘的防治与有关安全生产及个人防护等方面的要求则与高炉炼汞相同。

四、蒸馏炉炼汞

蒸馏炉炼汞从炉形结构到入炉物料等均与高炉和沸腾炉有所不同。我国现有汞厂矿使用的炉型主要为电热旋转蒸馏炉。对这种炉型或其它形式的蒸馏炉，生产中防治汞毒及其污染，大致可从如下几方面着手。

1.设计有效的密封装置　由于电热旋转蒸馏炉类似旋窑形式，炉头（加料处）和炉尾（出渣处）两端均有炉体转动与密封装置不动的结构存在。现行蒸馏炉采用的填料密封的结构形式一般均已满足生产要求。存在的问题是：对密封装置缺乏经常的检修，以致气密性降低；影响密封的另一原因是操作人员没有及时添加或更换填料或润滑剂。这两方面虽属操作问题，若不注意也会影响密封的效果。

2. 始终保持炉内具有适当的负压　炉内负压值的合理确定，由汞精矿品位等多方面因素决定，一般控制为3～6毫米水柱。只要在控制的负压范围内，汞蒸气是不会从炉内冒出，并且从冶炼系统吸入的空气数量亦小，对废气量的增加也不大。炉子的负压测点可设在炉尾，也可设在炉头，但负压表应集中在仪表室内便于调控。为保证炉内负压控制在要求的范围，须在冷凝器前后．净化器前后以及抽风机进口等处设立负压观测点，并在适当位置安装调节闸门。

负压过高，除从炉外和整个系统增加空气的吸入（即增大废气量外，还会大大增加烟尘率、降低汞炱的品位，进而降低冶炼直收率等，这是对生产不利的。负压过低，除降低了炉内的氧势、影响冶炼的气氛、以至造成HgS直接升华进入冷凝系统而最终同样降低冶炼直收率外，还因整个冶炼系统各种因素的变化，可能在某些时间易出现正压或正负压互变的危险状态。即使这种情况出现的时间很短，但对环境的污染和操作人员健康的威胁是极大的。它会使车间空气的含汞浓度骤然升高。这是生产中必须严格注意的事项。

3. 加料螺旋、炉头沉降室和炉尾排渣装置等应密封好，操作人员对加料螺旋的运转和管理必须认真负责、勤检查，无论停炉停料，螺旋内应充满物料，以免汞蒸气逸出。对炉头沉降室及其工作门排放的或可能撒落的干汞炱（汞尘）应收集在专门的密封容器内，通过管道用水力冲至水力旋疏器循环槽，及时用水力旋流器处理；同时还要防止空气从排汞尘的闸板和工作门中吸入。对炉渣的要求，主要应考虑让其中残余的汞蒸气能继续挥发进入炉内，并防止粉尘飞扬。实践证明，使用水封水力排渣方式较为理想。

4.撤换炉体及进行有关检修工作时，禁止将矿粉或含汞物料撒落在电热体沟槽或耐火砖上，以免汞的挥发污染。根据生产经验，当炉体快被腐蚀穿通时，应提前更新或修补，以免当炉体断裂或穿孔后汞蒸气大量外冒。此外，对炉体容易出现粉尘和汞蒸气浓度较高的部位应设立专门的吸尘通风装置；若炉子工作间空气流动不好，可视情况修建通风天窗等。

从事汞冶炼的所有工作人员，须严守各项冶炼安全技术规程，配戴好防尘、毒的面具及劳保用品。经常或定期进行车间空气的测定。

五、湿 法 炼 汞

当用Na_2S浸出——电积流程湿法生产汞时，所用试剂为Na_2S和$NaOH$，其安全防护事项请见第四章之八等有关内容。废渣及废液（水）的处理见第十一章之三四。

另外，为及时预报上产和加工车间的空气中汞蒸气的浓度，可采用试纸法定性预报：一是在试纸上涂复亮黄色的硫化硒层，当空气中汞含量超标时，纸则变黑；另一种方法是采用硫酸铜和碘化钾溶液浸泡的试纸进行预报，当空气中汞蒸气存在时，纸从淡黄—玫瑰变成红色。根据汞蒸气含量高低试纸开始变色的时间如下：

时间（分）：	15	20	30	50	90	180	1440
汞蒸气浓度：（毫克/米^3）	0.7	0.3	0.2	0.1	0.05	0.03	0.001

第八章　汞蒸气冷凝、汞炱处理及粗汞净化提纯的环境保护与安全生产

一、概　况

汞蒸气冷凝、汞炱处理和粗汞净化提纯工序在客观上是汞毒及汞污染的重要潜在源。如果这些工序所使用的设备、方法和安防措施以及有关技术规程考虑不当，就会使环境受到污染，操作人员的健康受到危害；反之，即可实现安全生产和文明生产。因此，在汞的生产及有关部门中，长期以来均把汞蒸气冷凝、汞炱处理及粗汞净化提纯等工序的汞毒及汞污染的防治问题，作为重要的研究课题。这方面已取得了某些进展和突破：比如近年来汞炱改用水力旋流器方法处理等。由于这些卓有成效的改进在生产实践中被采用，所以汞毒及汞污染也相应得到了颇大的好转和改善。但是，在现行生产中，这方面还存在某些问题有待探索与改革。因此，对这些方面加以总结提高是有必要的。

二、汞蒸气冷凝系统的安全技术与控制条件的热力学和动力学分析

前已提及，沸腾炉炼汞的工艺气体需经严格除尘后，方能进入冷凝系统。而高炉和蒸馏炉炼汞的炉气则无需除尘，

可直接导入冷凝器进行汞蒸气的冷凝。在采用除尘的流程中，必须严格注意除尘设备的密封及其绝热。因为要使炉气达到除尘的目的，必须在高于汞蒸气露点的温度条件下进行，否则金属汞将会从工艺气体中析出，使汞、尘达不到分离的目的，反而造成系统堵塞，甚至不能安全生产。旋涡除尘器和电收尘器所收集的烟尘，无论用湿法或干法、螺旋或振动运输机运送，都必须做好设备的密封和安防工作。工作环境空气中的汞、尘含量必须保持在国家规定的浓度以下；工作时操作人员须配戴防尘毒的面具及其它劳保用品。

在冷凝系统中，要消除和防治汞毒及汞的污染，应做好如下几方面的工作与改进：

（1）无论采用陶瓷、铸铁或其它耐腐导热性好的材料制成的冷凝器，均须保证设备的气密性良好。因为，吸入空气进入冷凝器同样会增加废气的数量，这不仅对汞蒸气的冷凝不利，同时还扩大对环境的污染。为此，可经常对冷凝器各部同时进行取样，测定工艺气体中的含氧量（或CO_2的降低量），如发现冷凝器后部其氧量显著提高，则说明冷凝器吸入空气（漏风）严重。此时应对冷凝器各部或冷凝管接头处进行仔细检查，并把漏风处加以密封。密封泥可用石棉粉—水泥或水玻璃胶泥等，用单一石灰浆密封的效果不佳。

随着我国社会主义现代化建设的发展，应逐步将现行铸铁或陶瓷冷凝器的材料改为薄壁不锈钢板（管）或其它耐腐、散热性较好的材料；结构形式也可多样化，诸如列管、喷淋、水套、沉浸等形式均可。这些改革的成效，无疑对防治汞毒及汞污染具有促进的作用。

（2）冷凝器必须保持适当的负压操作。为此，冷凝系

统前后应设负压观测点（必要时中部也设测点），负压表可集中在仪表控制室内。冷凝系统设置负压观测点，能使操作人员清楚地知道其中气体的运动和管内断面的变化情况以及管道堵塞的正确判断与处理等，对预防汞蒸气外冒具有很好的作用。

（3）我国汞厂矿现行的冷凝器，几乎均为人工清洗，这是出汞时的一大缺点。人工清洗冷凝管，汞毒及汞污染严重，劳动强度大等。可作这样改进，在冷凝器内易沉集汞炱和需要冲洗的部位安装水喷头或自动冲洗的装置，实现冷凝器的自动清洗作业、这无疑将对汞毒及汞污染的防治、改善操作条件具有良好的效果。

（4）清理冷凝管出汞（炱）时，首先炉内停料的时间应足够或切断工艺气体，然后按照安全技术操作规程，使冷凝系统继续保持负压；并让其足够抽风。若冷凝管用人工冲洗时，不应将其上盖全部揭开或水封全部失封进行，而应逐管揭开上盖单个清洗，洗净一管把上盖密封好后再行洗涤另管。这样做的目的，是保证操作人员清洗冷凝器时使管内均处于负压状态，免于汞蒸气冒出的毒害和对环境的污染。此外，操作人员工作时，必须处在管子侧面，处于迎风（新鲜空气）面的位置上进行。

（5）收汞槽均在冷凝器下部并用水封，现行多为水泥结构建在地坪上。实践证明，这种结构形式的收汞槽，会使汞渗漏入地，造成汞的损失和长期污染。某厂已改用塑料板或其它耐腐材料作成的收汞槽，并采用架空形式安装，克服了水泥槽渗汞入地的缺陷，使用效果良好。

（6）设计和建造冷凝器时，应以耐腐和密封性好、冷

凝效率高且适于汞蒸气冷凝的特点、便于出汞和自动用水或其它装置清洗以及维修简便等为原则。冷凝系统地基的设计与修建应有利于汞珠及含汞物料的收集和清洗，以减少汞毒源。同时，冷凝器应安装在气流和光线较好的地方为佳。

（7）现行汞冶炼厂的冷凝器其操作和管理一般由冶炼工兼职，不另专设冷凝器的操作工，故工作时的安全防护应与冶炼工相同。每次出汞（炱）完毕，必须仔细检查冷凝器的密封情况，并将冷凝管及支架外表和工作场地以及有关设备上所有的汞珠或粘附的含汞烟尘和汞炱用水清洗干净，消除污染源。

由于汞的熔点仅为－38.89℃，在熔点以上它的蒸气压是温度的函数，已在第二章之一写出从熔点到沸点范围内，汞的蒸气压力（毫米汞柱）与温度（K）较为准确的关系（式2-1）。

$$\lg p = \frac{-3305}{T} - 0.795 + 10.355$$

知道了不同温度（K）下汞蒸气的压力P（mm-Hg），根据以下简化式即可算出每立方米饱和蒸气所含汞的重量：

$$x = 11.8p \text{（克/米}^3\text{）}$$

或

$$S = 3.2404\,\frac{p}{T} \text{（公斤/米}^3\text{）}$$

从上列热力学关系式看出，系统中只要存在汞蒸气的压力P，则气体中必然含有汞。可见，在工业生产条件下，尽管采用高效的冷凝设备，汞的冷凝效率也不能达到100%，冷凝后的废气中总含有比较按上式理论计算高得多的含汞量，

这可能包含有动力学因素的影响。即使汞蒸气的冷凝温度控制为−38.89℃以下，热力学因素的作用可忽略，但动力学因素的影响依然存在，此种状态下的废气中也不可能不含汞，不过所含的汞极低罢了。虽然如此，为降低废气中的含汞量，从热力学上研究应使冷凝器控制的温度较低为好。但现行生产上冷凝后的废气通常只控制为<20℃。从冷凝效率上看，已颇可观，但从环境保护和防治汞污染要求来看，则望更低为佳。若温度>20℃后，废气中的含汞量会剧增。这对环境保护和防治污染是很不利的；同时对汞资源也是一大浪费，必须引起足够重视并采取有效措施。

从上述汞冷凝的热力学分析看出，只要把含汞的工艺气体的温度降低，汞蒸气凝结为金属汞将是可能的。但是，前已提及，废气含汞的高低，还与冷凝过程汞粒形成及其成长的动力学因素有关。在汞的冷凝系统中，由于工艺气体含有许多尘埃，它们均可作为汞蒸气凝结的晶核或种子，所以对汞粒的形成和发育长大十分有利，这是一方面。另一方面，汞珠的形成及其成长，还需要有一个时间过程。比如说，当采用冷冻机强制冷却工艺气体时，汞蒸气将凝结成金属汞雾（漂悬的汞微粒），随废气同时运动。由于汞雾的粒径极小，其收集或沉降是十分困难的，这就会大幅度提高废气的含汞量，最终跟随废气排空而加剧对环境的污染和金属的损失。因此，汞蒸气冷凝降温的速度也须加以适当控制。现行管状冷凝器采用空气或加水冷却，已为标准模式的热交换形式。实践证明，一般可满足汞蒸气冷却速度的要求，但废气中实测的含汞量普遍较理论值为高或高很多的现象依然存在，而生产单位和有关部门对此往往却不加注意和重视。从

防治汞毒及环境保护和进一步提高回收率的高度出发，这个问题仍有深入研究和采用相应措施的必要。

出现废气中含汞的实际值比理论值高的另一因素，是气流运动的速度过高。这个道理是显而易见的。由于汞微粒极小，在气流不断运动（或高速流动）下，汞微粒成为一种不稳定的漂悬粒子，要使其沉降下来，必须使它所具的动能小于重力的作用，这就要使气流速度降低到相应的数值，才能实现。这个相应的合理值，要从设备的结构和规格以及炉气量多少等因素出发，通过计算，结合试验选择佳值而得出。实践证明，在冷凝管内气体流动的速度，一般波动在4～6米/秒（高炉、旋窑和沸腾炉）或0.05～0.5米/秒(蒸馏炉)为佳。从这种分析出发，某些单位在冷凝器后增加旋涡收汞、水喷淋废气、焦炭过滤以及其它沉汞措施是必要的、效果是较好的。

我国现行的冷凝器一般不是分段冷却，从散热的过程分析，也是欠佳的，值得研究改进。现以废气产量较高的高炉炼汞为例来讨论。

根据计算得知，当处理的矿石品位为0.2～0.4%，炉气单产1200米^3/吨矿时，汞蒸气开始凝结的温度约为83.4～96.4℃（蒸馏炉炼汞废气量极少，又入炉精矿品位比高炉高50～100倍，故汞蒸气开始冷凝的温度更高，一般>180～200℃）。因此，从工艺气体出炉，至冷凝器前部，汞蒸气将发生大量冷凝，事实上这是汞蒸气冷凝的主要区间。在这段区间内，最低温度若控制为65～70℃时，汞的冷凝效率已高达99.0%之多。而此时工艺气体中的水蒸汽则尚未开始冷凝（经计算，工艺气体中水蒸汽开始凝结的温度一般为60℃左

右）。可见，汞蒸气和水蒸汽开始凝结的温度及它们在不同温度下的冷凝效率是不同的。根据这一特点，如前所述，在冷凝器前部至炼炉炉气出口，这段部位可采用适应汞蒸气冷凝的热力学与动力学的控制条件，使汞蒸气尽可能得到充分的冷凝。而在冷凝器中，后部水蒸汽集中冷凝的区段，由于水蒸汽冷凝放出大量凝结热，亦可采用较有效的冷却方式降温。最终达到最大限度地降低废气含汞和减少环境污染的目的。

三、火冶汞抽风及烟道的改进

火法冶金抽风系统及烟道配置是必不可少的。由于汞的挥发性和毒性，火法冶汞的抽风系统及烟道设置，对汞毒及汞污染的防治和安全生产，尤为重要。汞厂的实践表明，只要抽风机和烟道出故障，炉子非停不可。为此，抽风系统和烟道结构除设计和规格型号的选择要合理外，抽风机在烟道中的合理位置的确定也十分重要。设置不当，它会给生产、环境保护和职工健康带来长期的后患。

（一）抽风系统及烟道结构的现状

1.抽风系统　20世纪50、60年代，我国汞的生产主要靠高炉完成。目前，全国汞的生产主要由蒸馏炉和高炉担负。这两种火法炼汞方式，抽风机的位置几乎都建在离汞蒸气冷凝器几米或紧连车间值班室及人行道周围。它存在的缺点是：

（1）从抽风机出口到废气排空烟囱一般均有几百米甚至更长的距离完全处于正压状态。其中废气刚出风机的一段

烟道常需通过车间或厂房附近，超标几十、几百倍甚至更高的含汞废气便从中冒出，对车间和厂区周围的环境污染及工作人员的健康带来了极大的危害。它是污染环境和造成工人汞吸收、慢性汞中毒以及厂区和生活区空气含汞超标的重要根源之一。某些厂矿在该段正压烟道两旁已为光秃山，草木和庄稼无法生长。

（2）由于汞（精）矿或燃料（原煤）中含硫和挥发性成分较高，火法汞的炉气虽被冷凝，但经抽风机排出的废气中仍含有大量烟尘、二氧化硫等腐蚀性物质。这些物质进入抽风机后，一部分粘附在风机的叶轮和机壳内，使得风机经常出故障、寿命大大缩短。有时因风机叶轮负荷不平衡而使马达烧掉，须在恶劣的环境中抢修，安全生产很被动。某矿蒸馏炉处理含S20～30%的复杂贫汞精矿，抽风机的检修周期只有几天，每次检修要从叶轮和机壳内掏出很多粘性很强的白色氧化物烟尘泥块，检修时劳动条件极差。

（3）生产很不正常。无论高炉或蒸馏炉炼汞，炉内负压是决定炉况和处理量的关键。由于抽风机离冷凝器太近，废气中含有大量烟尘，即使是刚检修的风机也会随着被烟尘粘附而使抽风能力逐步下降，很快就不能克服沿途的阻力损失，满足不了炉内和冷凝系统所需的足够负压，所以粘附烟尘运转的抽风机使炉况极不稳定。这样不仅降低了加料量和增加炉渣含汞的损失，而且极易出现冷凝系统的微负压甚至出现正压状态，高浓度的汞蒸气有随时泄漏的可能，使环境受到严重污染。

2.烟道 至今炼汞炉的烟道几乎仍沿用20世纪50年代的结构形式，即水泥盖板烟道。这种结构形式的烟道存在以下

严重缺点：

（1）烟道的密封性差。由于季节变化，夏季烈日曝晒，冬季凌冻，水泥接缝处经常开裂或脱落，尽管使用其它涂料密封，也不能根本满足密封要求。

（2）烟道的水泥盖板及其钢筋，由于长期处在二氧化硫气体的腐蚀作用下，经常垮塌和脱落，漏气孔不断增多。

（3）由于烟道内壁粗糙及不规则性，不便于清洗或回收其中的泥尘，所以堵塞现象较多。

从上述实践的情况看出，抽风机设置的位置离冷凝器或厂房太近，对正常生产及对汞毒及汞污染的防治等均是极为不利的。

（二）抽风系统及烟道的改造

某矿曾将抽风机距冷凝器2.5米的地方，经两次改造最后移至远离冷凝器100米以外处。在此同时，又将原水泥盖板烟道改为直径330毫米的陶瓷管。获得如下良好结果：

（1）同一台抽风机，负压同样可控制在良好状态的70～115毫米水柱范围内，保证了冷凝系统和炉内所需的足够负压，而且负压值和炉子处理量较改进前稳定得多，炉渣含汞一直保持在较低水平。同时，还减轻了操作人员的工作量。

（2）从抽风机进口至厂房（冷凝器）100米远的烟道均处于负压状态，故不可能从该段烟道内冒出含汞废气污染环境，比较理想地解决了废气直接威胁工作人员健康的问题。如今，烟道两旁的山坡重披绿装，草木和庄稼可正常生长。

（3）烟道改成陶瓷管后，不仅密封较好、漏气极少，而且完全不必考虑含酸废气对烟道的腐蚀问题。

（4）含有汞、烟尘等物质的废气需经100米长的管道流过，由于压头和动能的损失，其中大部分烟尘便沉积和粘附在管壁及接头处，仅小部分轻而细的微粒通过抽风机。因此，抽风机叶轮及机壳被泥尘粘附的量大大减少，故障大大减少，风机寿命和检修周期延长5～10倍以上，对改善劳动条件和防治汞的危害效果显著，很受生产者的欢迎。

（5）由于改造后的烟道为管状，在抽风机进口附近设有水压力槽与烟道连通，因此用水极易冲洗，还可于沉淀池回收泥尘，对环境保护和防治污染较为有利。

在上述效果的基础上，有的汞冶炼厂甚至把风机移至离冷凝器150米远的地方，也取得更为满意的效果，完全克服了旧式安置的弊病，使车间环境和生产面貌一新。

根据上述，建议汞冶金厂矿和用汞部门今后在进行改、扩、新建工程中注意这一问题。现行生产的炼炉如有条件，亦应果断改造。在改、扩、新建中应适当考虑增长负压烟道地段，以减少污染和汞毒威胁。必要时可采用二级站抽风，把负压段延得更长。但需注意，处于负压状态的烟道尤应加强密封。

此外，炼汞炉烟道的结构应打破常规，可采用多种形式；其材质亦可采用陶瓷、塑料或玻璃纤维—环氧树脂等。原则是耐腐、易于密封、轻便以及具有一定强度即可。水泥盖板结构的烟道弊病很多，不适应输送有毒带腐蚀性的废气，应予改进。烟道铺设的线路或范围，必须在冶炼厂（或汞毒源）和生活区常年主风道的下风方向，以防废气回流污染生产和生活区环境。炼汞厂废气的排放烟囱，必须建在远离生活区1500～2000米以外，距厂房以不少于500米为佳。

四、处理汞炱时汞毒及汞污染的防治方法

市售的汞产品一般均需通过对汞炱的处理后才获得。但是，汞炱的加工处理一直是火法炼汞较为麻烦和复杂的一道工序。最根本的原因是，汞炱中的金属汞呈高度分散的体系，汞粒间彼此被液相、液固相或固相薄膜所隔离，不能自由相聚形成活汞。因此，在汞炱的处理上仍沿用人工锅炒等原始方法至今。它主要存在汞毒及汞污染严重，卫生条件极差；劳动强度大；汞直收率低、损失大，汞炱渣含汞很高（Hg35～45%），不能实现机械化自动化等弊病，是造成急性汞中毒和环境恶性污染的重要根源。近年来，国内外虽有人曾用浮选、跳汰等选矿方法进行试验，但都未获良好的效果。

1972年我国某单位研成的水力旋流器处理汞炱的新方法，现已被国内主要汞厂矿所采用。经处理各种汞炱的实践证明，此法是一种处理汞炱的新工艺，从原理到效果均与旧法不同，实现了汞冶炼工人长期以来要求改变旧法处理汞炱的愿望，是目前处理汞炱较为合理的方法。此法获1978年全国科学大会奖。现将此法的理论与实践效果介绍如下：

（一）汞粒表面现象的热力学与动力学

汞炱或死汞*中的汞珠或汞微粒的比表面很大，体系的

*死汞：颜色为银灰或灰白色，一般含金属汞品位在95%以上，汞的颗粒极细，完全呈高度分散的体系，互相间不能自由结合的糊状物质。

总能量甚高（25℃时汞在水相中的表面自由焓为369尔格/厘米²），故汞炱或死汞均属于热力学不稳定体系。

按照热力学规律，在恒温恒压下，过程总是沿自由焓减小的方向进行，体系表面自由焓的变化（ΔG^0）可用下式算出，即：

$$\Delta G^0 = \sigma \Delta A$$

水力旋流器处理汞炱时，由于汞粒均处于同一分散介质中，其表面张力（σ）为常数，表面积减小，$\Delta A<0$，则$\Delta G^0<0$。因此，按热力学规律，这种分散的细小汞粒一经接触，就应自动结合（减小表面积）成大汞珠或活汞团。但是，由于汞炱中细小汞粒的表面存在着一层较牢的薄膜，阻止了这个热力学过程的自动进行。所以水力旋流器处理汞炱的根本任务，从物理化学角度来看，就是用离心力（而不是用表面活性物质改变汞粒表面的性质）作用于汞粒及其表面，使表面薄膜被破坏或消除，而暴露出内部金属界面，在热力学因素作用下，汞的比表面将自动缩小，则分散相的细微汞粒转变为连续相的活汞的过程。要达到这一目的，关键是消除汞粒表面的薄膜和汞、尘的分离。用旋流器处理汞炱，这两步均可同时得到解决。

在旋流器内，活汞形成的动力学有两个步骤：一是破坏或消除汞粒表面所包裹的薄膜，使金属内部界面暴露出来，这是汞粒接触后能否结合的根本条件；二是它们互相结合、缩小比表面变成大汞珠沉于锥底。前者受汞粒在器内所具有的速度和离心力大小所控制；后者由汞粒表面薄膜被清除和破坏的程度所决定。

根据旋流器内流体动力学的研究得出，在离心力较小的

周边，将富集着颗粒粗比重大的汞珠，而较细和比重小的粒子则被径向流带往中心线半径较小的地方随溢流而去（图 8-1）。

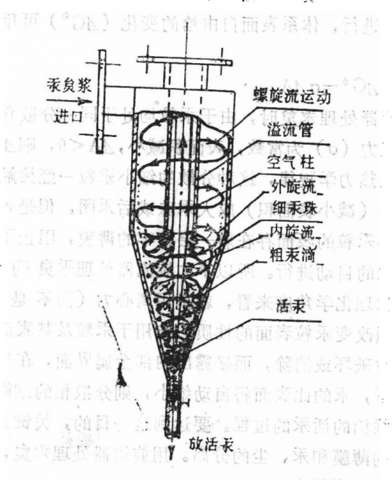


图8-1　活汞形成的动力学与汞、尘分离示意图

鉴于以上分析，用水力旋流器处理汞炱的原理可简述为：浆状的汞炱从旋流器的切线方向以高速射入，分散介质中的各种粒子均受离心力作用，其受力大小由器中心向周边减小，并且与粒子质量和速度等有关。因此，于离心力较小的周边将富集着比重大的汞粒子，而比重轻、颗粒细的各种尘粒，则往器中心集中，而进入溢流。呈高度分散体系的汞

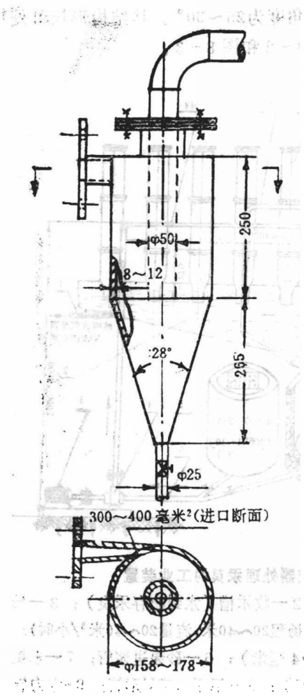


图8-2　水力旋流器结构图（不锈钢制）

粒，在器内受力作螺旋运动的过程中，它们于器壁处互相摩擦、挤压和碰撞，使汞粒的外膜被破坏和清除，在热力学因素作用下，则自动结合成大颗粒汞珠，沉于锥底，呈连续相的活汞。汞炱中的烟尘等杂质将随溢流而去，从而实现汞、尘的良好分离。

（二）水力旋流器处理汞炱的实践

处理汞炱的水力旋流器的各部结构与现行有色、黑色金属选矿用的标准水力旋流器是不同的。由于旋流器的能力较大，效率较高，所以设备的规格较小，器直径一般为150～200毫米，其圆柱体部分的高度为200～300毫米即可。给料进口的直径同器直径之比值为0.08～0.25，溢流管直径为器直径的0.2～0.4倍，排汞管直径与溢流管直径之比

值为0.15～0.8左右，锥体角度为25～30°。其结构形状和处理汞炱的工业装置示于图8－2和图8－3。

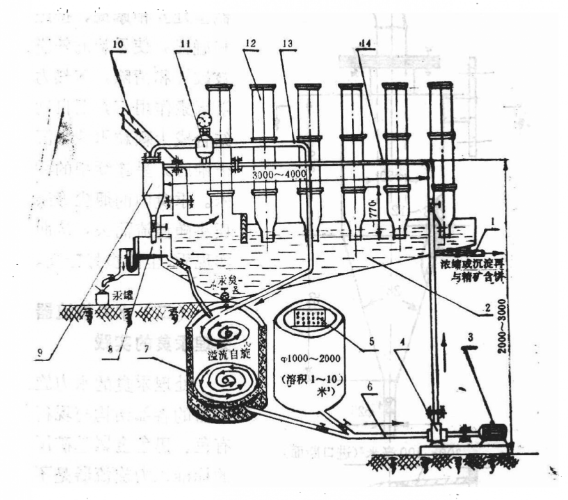


图8-3　水力旋流器处理汞炱的工业装置

1—排出分离汞后的溢流管；2—收汞槽（水封贮存汞炱）；3—马达（10～20千瓦）；4—砂泵（扬程20～40米，流量20～40米³/小时）；5—活动塑料板筛（孔径2～4毫米）；6—砂泵进浆管；7—汞炱浆循环槽（底部锥度136～140°）；8—活汞入罐U形管；9—水力旋流器；10—汞蒸气导管；11—隔离缓冲器（上装0～6公斤/厘米²压力表）；12—冷凝管；13—旋流器溢流循环管；14—旋流器进浆管。

处理汞炱的操作较为简单。浆状汞炱从收汞槽自流或水冲进入循环槽7，把浓度大致调到10～40%（汞炱含汞品位高时，浓度调取高值，反之宜取低值），用砂泵打入水力旋流器进行循环处理，调控好进口压力（压力高低通过试验确定，一般为1.7～4.0公斤/厘米^2），片刻就可从排汞管连续放出大量活汞直至分离完净。小时产汞量一般为数十公斤到1吨以上。分离金属汞后的溢流可泵至浓缩机或沉淀池，或者用圆盘真空过滤机过滤，使固液分离，干渣收后回炉。

（三）水力旋流器处理汞炱的效果与结论

汞的直收率远比人工锅炒法高得多，旋流器法一般为95%以上，而人工法都在70～80%以下；人工法的汞炱渣含汞品位比旋流器的高10倍以上。

由于汞炱中的汞在砂泵和旋流器内均受一系列物理的和化学的作用（分散介质为酸性），汞中某些杂质将被分离或溶解出去。因此，采用水力旋流器处理汞或汞炱，会提高产品的质量。实践证明，某单位蒸馏炉冶炼复杂贫精矿产出的贫汞炱，多年来采用旋流器处理，得出汞产品纯度都在99.999%以上，各项物理化学性能指标完全符合部颁标准的要求。

从理论研究和实践效果得出，应用水力旋流器处理汞炱，彻底改变传统的人工锅炒或手工干拌处理汞炱的原始方法，活汞完全从器中直接放出装罐，并且使过程由火（干）法手工操作，变成湿式水力机械化、自动化无粉尘作业，免除了对环境的污染和人体健康的严重威胁，大大地改善了劳动卫生条件，消除了笨重的体力劳动等。这样，不但具有显

著的经济意义，而且完全符合安全生产和环境保护的方针。它是一种处理汞炱的新设备新工艺，是目前汞生产中处理汞炱较为有效的方法。

五、处理汞炱的原则、汞和汞炱的运送与收拾及其它

处理汞炱除应采用新的无害工艺外，为了防治汞毒及汞污染，还必须对汞炱的搬运转移、贮存等加以周密考虑。一般情况下，必须禁用人力担抬和勺掏汞炱。处理汞炱的原则与方向，应该是湿法机械化、自动化、管道化和自流化。当用水力旋流器处理汞炱时，应使汞炱从收汞槽直接放入或用水力冲至循环（搅拌）槽，以减少汞毒及汞污染。水力旋流器装置的管道、闸门和砂泵等应完好无漏。由于汞厂矿的汞冷凝系统、汞炱处理和废气净化以及其它有关的沉淀池往往互相毗邻，更有条件按上述要求办理，以减少污染。对洒落、泄漏或飞溅在地面上的汞珠或汞炱浆以及含汞烟尘，均必须用捕汞器（图8－4、8－5）加以收拾或用水力冲洗干净，洗水应归入废水系统，含汞泥应进汞炱处理或旋流器溢流系统。某些被汞严重污染（渗透严重）的地面须进行脱

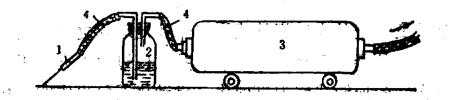


图8－4 真空收汞器

1－毛细管； 2－盛水容器； 3－真空包； 4－橡胶软管

汞处理或检修。

汞的输送可用离心泵，其缺点主要是密封不严时易流漏汞。吸送汞较好的工具是电磁泵，其设备结构和操作较为简单，成本低，运行安全可靠，密封性好，对改善劳动卫生条件和消除汞污染较为理想。

我国汞厂矿多处山区，在有条件和可能的地方亦可利用高差，采用管道将处理汞炱产出的汞直接流往粗汞加工车间或库房。某单位经这样改进后，效果良好。

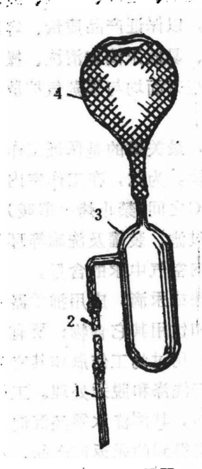


图8-5 梨形抬汞器

1—毛细玻管；
2—橡胶管；
3—盛酸液容器；
4—梨形橡皮球

处理汞炱（一般与清洗冷凝器同时进行）是直接与汞接触的一道工序，所有工作人员均须配戴防尘、毒面具及其它劳保用品。下班后工作服、工作鞋等用品都应洗净或进行脱汞处理。在操作中须严守安全技术规定和讲究个人卫生，这对汞毒及污染的防治十分重要。

六、粗汞净化提纯时汞毒防治及环境保护的措施

粗汞净化提纯车间的建筑结构等方面的要求已在第五章

之三提及。除此之外，汞的贮存、洗罐、过滤、计量、装罐等室内设备的选择与设计还应合理，以保证产品质量、容器密闭、通风良好、机械化、自动化、易收汞滴和清洗、操作简便和文明生产等原则的实现。这些方面均与汞蒸气扩散、环境污染和工人健康直接有关。

在粗汞净化提纯及装罐过程中，最关键的是保证工作间的空气新鲜、室温不宜高的操作环境。为此，在工作室内宜用空调装置，使室温保持在16～18℃之间(禁止烤火取暖)；除安装总的供排风装置外，还应在过滤、装罐及洗罐等环节上安装专门的抽风设备，以降低室内空气中汞的含量。

此外，对洒落和飞溅的可见汞珠或汞滴，应用捕汞器立即加以收拾；工作过程中禁止抽烟和饮用其它食物；所有工作人员应配戴防毒面具及劳保用品；用过的工作服和其它劳保用品，应及时（必要时每班）进行洗涤和脱汞处理。工作结束后，每班必须用水仔细清洗地面，其洗涤水须经沉淀分离汞后，再流往专门的容池内；收集得到的汞返回产品，汞渣（泥）送回冶炼。

在汞的净化提纯车间中，长期以来，汞罐的清洗工序是引起汞毒及污染的最严重的一环。现行的洗罐方法十分落后，铁汞罐的结构也不尽合理。国内汞厂矿的汞罐都是用产品汞（经加工的纯汞）装入罐内（每次0.5～2公斤左右），以人工手摇或用所谓洗罐机摇振，使罐内铁锈及其它杂质被洗下而随汞倒出。每个汞罐一般需几十或上百次地这样重复操作后，罐内的杂质才基本被清除干净。汞罐被洗净的标志是，装入同倒出的汞用肉眼观察其表面几乎无区别，说明罐内已无杂了。在上述工作的过程中，无论是人工或机械操

作，都将发生大量汞的洒落、泄漏和飞溅，同时工作人员均是直接接触并在汞环境中活动，所以汞毒现象十分严重。某矿1981年成品车间各点的空气含汞普遍超过国家标准1～66倍，可见其危害和污染的程度。

根据现行洗罐方法和汞罐结构所存弊病，建议采用无汞洗罐法，将汞洗改为水洗。只要将汞罐入口适当扩大，或对汞罐容量及结构作某些改进，就可实现用水清洗和手擦洗罐。这一改革实施后，对防治汞毒和汞污染，改善劳动卫生条件，大幅度提高劳动生产率等具有重大的意义。总之，用汞洗罐不是上策，用水或其它无汞洗罐法才是研究和改进的方向。其次，汞的计量装罐应实现机械化和自动化。

目前，使用捕汞器即使在最细心的情况下操作，也只能收拾可见的较粗汞珠。对于汞的微粒和被烟尘覆盖或包裹的细小汞粒，尤其是当这些汞残存在裂缝和不平整处更难以清除。而这些汞又恰是污染环境和引起汞毒长期的潜在源。因此，应根据车间被汞污染的程度，及时进行脱汞处理。研究得出，可用下列方法将这些汞从污染区域内有效地排除：

（1）用20%三氯化铁、20%漂粉精溶液*、20%漂白粉溶液等喷洒被污染的地段，可使汞很快生成不挥发的氯化汞，然后对生成物再加以清除。

（2）用盐酸酸化的高锰酸钾稀溶液（1克高锰酸钾溶于1升水中，加入5毫升比重1.19的盐酸）处理污染区，极细的汞沫被氯化生成不挥发的氯化亚汞。

（3）用含有4～5%的单氯胺和双氯胺的四氯化碳液

---

*漂粉精主要成分为次氯酸钙，一般含有效氯约70%，较漂白粉约高1倍。

处理被污染的地面8～10小时，再用4～5%的多硫化钠液濡湿地面8～10小时，然后用水仔细洗净。经过这样的处理，开始生成汞的硫酰胺化合物和氯化亚汞，后与多硫化钠作用转变为无毒的硫化汞。

（4）用20%的氯化铁溶液（在常温下把200克$FeCl_3$溶于800毫升水中，如使用无水氯化铁时，可配成10～20%的浓度）处理被污染的地段。

使用上列净化液，需在污染处用毛刷或拖把反复擦刷，待汞被乳化或发生化学反应（1～2昼夜）后，开始用肥皂水、继用自来水洗净被处理的区域。净化液用量视被汞污染的程度和面积大小而定，一般为0.4～0.5升/米^{2}左右。清洗地面所有的洗涤水应仔细收集，合并于工业废水系统加以处理。被氯化铁和高锰酸钾液处理的地面，会出现褐色斑点。

（5）碘蒸气净化法。吸附或沉积在墙壁和天花板等处的汞，除可能的洗涤外，还可用碘蒸气加以消除（见第十二章之七）。

总之，在粗汞净化提纯、装罐、洗罐等工作室内，必须随时保持空气新鲜，室温恰当、环境和个人的清洁卫生，不应有汞粒及粉尘存在于环境之中，这些是防治汞毒及汞污染的关键。

第九章　设备检修时的环境保护与安全技术

一、概　况

从冶金原理上看，汞的生产工序可说是有色金属生产中最简单的一种，矿石仅需焙烧、炉气只需冷凝即可获得金属汞产品。但是，作为汞的工业生产过程来说，其工艺流程和所需设备仍然是复杂和繁多的。矿石从井下采出到变成产品，其间大致需经运输、破碎、磨矿、选矿、精矿干燥、冶炼、汞炱处理、粗汞加工提纯等作业，并且生产中主要靠机械来完成。由于矿石对设备的不断磨损和腐蚀性气体、液体等对机械的腐蚀，所以在汞的生产厂矿和用汞部门中，设备的检修同其它金属生产一样，其工作量也不小，而且还具有其它金属生产所不及的特点。这主要是因为，汞的冶炼是一种有毒物质的生产工艺，生产过程中存在有汞蒸气、汞的化合物及其它有害的物质所致。因此，设备检修时的环境保护与安全技术也十分重要。

同样原因，汞冶炼厂或用汞部门有时由于设备的突然故障，必须迅速抢修和及时处理事故。在这种非计划性的设备抢修或检修中，更要做好安全技术和环保工作。不然，汞蒸气可能大量从生产设备或管道内逸出，直接污染环境和毒害操作人员。

生产中无论计划检修或非计划检修，现行汞厂矿的机修人员一般都能按时完成，确保生产急需。但是，在检修设备、排除故障、加工处理有关零部件等具体方法和工作过程中，对金属汞的挥发性和矿石或含汞物料中汞化合物受热分解出汞蒸气等有害物质的特点不加专门注意或盲目从事，以致不知不觉地污染了环境和影响了自身健康，这是较普遍存在的现象。因此，有必要对生产和回收汞的工艺设备及其有关的辅助设备，在检修工作中的安全和环保事项加以专门讨论。

二、汞厂矿及用汞部门设备检修的一般注意事项

凡接触汞、矿石以及含汞物料的设备，对它们进行焊接、气割、预热等高温处理时，应事先考虑好防治汞的污染和受热挥发的问题。因此，在检修设备前必须仔细将汞及含汞物料清除或用水冲洗干净。此工作应在设备工作点或于专门的场地中（见第五章之二）进行，且从待检修的设备上清出的所有含汞物料，均必须立即收集或用水冲至沉淀池，以避免汞随工作鞋及其它工具带出而扩大污染。在拆卸和搬运带汞的设备、部件时，必须严防汞及含汞物料从设备内漏出而沿途造成污染。

在进行设备焊接和气割或加热处理时，必须保证工作间和操作人员得到新鲜的空气，应杜绝气、焊工吸入焊、割产生的有害气体，因该气体一般含汞较高。为此，可将工件置于通风罩内检修或设专门的通风装置使空气从一定方向适当

流通而排至室外，必要时应将含汞等有害物甚高的气体引入生产废气的净化系统处理。

对拆下接触汞和含汞物料的所有设备、零部件等废物应归放在专门的场地或废料仓库中（见第五章之二），禁止随便扔弃。

机械、电气、焊接、管道等检修的安全技术规定，应按该专业现行的安全规程进行。

三、选冶工艺设备的检修

高炉和沸腾炉需检修和撤换的部分主要有炉衬耐火砖、加料、出渣以及炉内易损、蚀的有关部件。炉壳为钢板其使用寿命较长，一般直用到炉子结束生产为止。对需检修的部分，除严守上述检修的一般注意事项外，还应注意当进入炉内拆出这些零部件时，须待砌体的温度冷却到低于40℃、静止时炉内空气含汞浓度应与外界环境相同的条件下才能进行；同时工作中的空气流通应较好，还要系好安全带等。

电热旋转蒸馏炉的检修部分，主要有炉体、电热体、加料装置和密封部等。对这些部分的检修，同样须遵循上述检修的一般注意事项，除此之外，还应根据它们的性能和要求等具体情况分别进行。

当用未衬防腐层的炉体处理高硫浮选汞精矿时，其寿命很短，一般只能用15～30天左右则被腐蚀断裂或穿孔；当处理含硫＜5％的一般浮选汞精矿时，用不锈钢或铸铁炉体，炉寿一般可达几年。无论哪种情况，炉体在穿孔或破裂时炉料将从炉内漏出，并冒出大量汞蒸气和烟雾。如遇这种情况

出现时，首先须立即停料，接着停止加热，视情况或许可继续运转，抽风必须继续进行到炉内无汞蒸气为止。待炉体温度降至接近常温时，将炉体拆出至规定的场地内。在装上新炉体前，须将保温和承放电热体的耐火砖沟槽内的炉料清除干净，否则电热体升温时便挥发出大量汞蒸气。

蒸馏炉加热用的电阻丝或其它热元件烧断时，其焊接应在适当降低炉温的条件下进行，其操作程序应遵守电气技术规定。

蒸馏炉的密封装置的更新或检修有时与炉体拆换同时进行，但也有单独检修。单独检修时则宜于停产期进行为佳。对于拆下的零部件一般含汞较高，如需进行焊割时，必须严格按上述设备检修的一般注意事项办理。

蒸馏炉的加料螺旋是连续运转的受磨的易损件，一般采用换新的办法为佳。由于它处在炉头高温附近，粘附的精矿和化学沉积物甚多，故对它的处理尤应注意。

对在上述检修过程中清理出的所有含汞物料，能回炉的则应回炉，不能回炉的也应将其中的汞分出，而后送三废处理系统。

其它炉型或回收汞的装置，也可参照上述检修步骤和原则进行。

除尘设备、冷凝和净化系统以及抽风和工艺气体的导管等，一般应实行计划检修。若在生产中出现突然故障，小毛病则取应急措施处理，使汞蒸气不致外冒，生产则继续进行至月末。当出现不能继续生产的较大故障时，一般则取暂时停炉的措施，而后则根据故障的具体情况进行有关的检修工作。这些设备一般粘附的汞较多，故尤应注意。在拆检前，

首先应将含汞气体从设备内排净，然后视情况进行适当的振打，把粘附的汞尽可能地清除在生产系统中。对拆换下的、吸附和渗透汞较多较深的冷凝管等，需放在规定场地上不断进行清洗和回收析出的汞（洗水入净化系统），以减少汞的挥发污染；冷凝管的废件禁作它用；一般应禁止回炉炼钢，因为汞对这些器件的渗透较深。这些设备在进行焊割或加温处理时，尤其要注意防治汞毒及汞的污染。

四、其它生产设备的检修

水力旋流器处理汞炱的装置，一般使用时间较少，多者每月用几次（常用两次，月中月末各一次），每次持续一般不超8小时。如按旋流器处理汞炱的工艺规程操作，其故障极少，检修完全可在生产间歇中进行。若使用中出现旋流器和管道堵塞，闸门、接头和砂泵泄漏等情况，则应停车检修，以免汞及汞炱浆的飞溅。

在汞的选冶生产过程中，除上所提及外，需要特别注意的还有浮选槽、精矿浓缩机、精矿干燥机、磨矿机、矿浆搅拌槽、废气净化设备、炼炉的抽风机、破碎机和有关管道、溜槽等，进行焊割时，除严格遵守上述设备检修的一般注意事项外，还一定要采取有效的通风或其它更好的防毒措施才能进行，因为这些设备接触的物料含汞一般较高。

上述所有设备的检修人员，工作时也应同生产工人一样，配戴好防尘毒的面具及有关防护用品。工作完毕后的个人卫生制度和防护用品的处理也不例外。同时对所用检修的工具，必须在规定地点进行清洗除污。

第十章　实验室、安防和环保部门工作的要求

一、概　　况

在汞的生产和使用部门中工作的实验室、安全防护和环境保护人员，经常与汞和含汞物料及其它有害物质的直接接触。因此，对从事其工作的人员，也应如同生产人员一样看待。

实验室的工作人员需要对生产过程中的汞矿石、精矿、炉渣、各种含汞烟尘、沉淀泥、汞炱、汞产品、气体、废液（水）等进行取样、加工和检验。这些工作的进行，均在有汞的环境中活动。

安防和环保部门的工作人员，需要经常深入生产实际，观察、发现、监督、协同解决生产和有关部门执行各项安全技术规程以及生产中存在环境问题。环保工作人员还负有执行国家的环境保护方针政策和法令的职责等等。这些工作的成效如何，直接关系到生产厂矿的环境面貌和职工的安全健康。因此，根据这些部门的专业性质和工作的职责范围，有必要对其安防和环保要求加以规范。

二、实验室工作

在实验室工作中，对汞及含汞物料、器皿、仪器设备的

处理、环境和工作人员的个人卫生等的要求应与生产工人无异。但根据工作的性质不同，对室内的陈设、仪器的安装和工作中汞毒及汞污染的防治还另有专门的要求。

在实验室内，一般不应放置容易聚集吸附汞及粉尘的物品。禁止使用棉织沙发、悬挂布窗帷和棉丝料图画等；书刊资料应存放在单独的房间内。这样做的目的，为的是避免汞蒸气、含汞粉尘的吸附和沉积。

试样的加工、烘干、酸碱处理等操作，须在吸尘或具有上下通、抽风的橱柜中进行。进行化学分析或从试样中蒸馏汞的房间，通风或抽风应比其它工作室更好。汞的蒸馏应按部颁标准在密闭、负压和抽气良好的专柜中进行；工作结束后，尚需继续通风30分钟以上才能停止抽气。

在实验工作中，对所有含汞物料、残渣等必须妥善保存在专门的容器内，不准随意扔弃。尤其对金属汞，应密封保存；对含汞废液须集中收集和贮存，禁止倒入下水道。这类溶液中的汞，应用化学法将其中的离子汞全部转变为硫化汞或氧化汞等形态，而后加以回收。弃水应符合排放标准。飞溅或泼出的金属汞珠，必须立即用捕汞器收拾。分散而又细微、无法收拾的汞沫，可用脱汞液处理。禁止通过胶管或玻璃管用嘴吸取金属汞和含汞（酸碱）的溶液。

实验人员的工作服应用棉织或合适的化学纤维布制成的长衫大衣，无衣袋，钮扣宜在背上。研究得出，白色的棉织布和化学纤维的工作服吸附汞较少，其它有色布种均高．因此在汞的实验室和高纯汞生产车间的工作人员其工作服推荐用白色较好。工作服及其它劳保用品应定时洗涤和脱汞。工作中应戴上工作帽（遮住头发）和防毒面具（口罩）等。

实验室应每日湿式打扫1～2次，每月要进行大扫除。这时可用热肥皂水冲洗天花板、地板、墙壁和家具等。为了打扫方便，实验室的操作台和柜子等应做成高脚式样，其脚不低于200毫米。应经常或定期对室内空气中的汞蒸气浓度进行测定，如发现超标则应找出原因及时处理。室内空气中汞蒸气浓度的定性预报可用试纸法（见第七章）。

其它方面的注意事项，应按一般实验室的有关制度实行。

在某些汞厂矿中，实验室还担负有矿石等固体样品的加工任务，实行综合作业。这种情况应注意，矿样的加工需在专门的破碎——磨矿间进行，破碎、磨矿和筛分作业都应在通风良好的工作间、并具有抽风吸尘罩的条件下操作，工作时必须戴好防尘毒的面具及其它劳保用品。

对于破碎、磨矿间排出的所有废气，必须经专门除尘等净化处理，不容许直接排空。缩分出的多余矿样，也应妥善保管，而后集中返回生产系统。

烘干样品时，必须严格控制温度，对不含金属汞的试样，可在105℃以下进行，而含有金属汞的样品，则不能这样做。只宜于60～80℃范围缓慢烘干为佳，试样烘干后不宜久置。即使按这样条件控制，烘样时产生的废气也应导入净化系统。

实验室和破碎、磨矿间的工作人员，应同生产工人一样，享受劳保、医疗和营养的待遇。

三、安防与环保部门

对一个企业来说，职工健康、安全生产和环保工作的好

坏，直接与安防、环保部门的工作分不开。对一个国家来说，应该认识到环境保护是关系到我们的生存条件、关系到四化建设的基本国策和子孙后代造福的大事。在安防和环保部门工作的人员，必须以国家、民族和子孙后代的根本利益为出发点和归宿，为实现本世纪末环境保护的奋斗目标，坚决执行党和政府有关环境保护的方针政策，坚决执行国家颁布的有关法令、标准和规范，对违犯者有权制止，直至要求或责令停产。对做得好的单位和个人应予表扬和奖励。

安防和环保部门须根据国家的有关规定，对企业提出安防和环境保护的方针目标，亦可提出技术方案和措施计划，与企业协商付诸实施。

安防和环保部门应建立自己强有力的技术力量和现代化的装备，主要包括环保专业科技人员、分析监测人员、建立健全监测网点和实验研究机构、采用快速、准确、精密的科学仪器和设备等。他们在自己的业务范围内，可独立地开展对空气、生产中的三废、水体、土壤、食物等方面进行监测和研究，发现问题或找出解决问题的方法，要求生产部门贯彻或协助实施。安防、环保工作人员在工作中必须带头执行有关制度和规定。他们的劳动保护和个人卫生守则应与有关生产工种和实验室工作大体一致。

第十一章　汞生产中三废的处理

一、概　　况

无论火法或湿法生产汞，均有三废的存在。目前国内外，汞的生产均以火法占主要地位。因此，本章介绍汞生产中三废的处理时，也是以火法为主。

过去，一些单位对汞毒及汞的污染重视不够。他们往往把生产任务同环境保护和三废处理对立起来，不采取生产、环保同步发展的方针，表现为“先生产、后治理”或“只生产、不治理”。结果使汞企业的环境遭到了严重的污染。

根据我国社会主义现代化建设的实践和社会进步的要求，现在的环境保护同控制人口一样，已作为四化建设的基本国策被加以肯定。根据本世纪末环境保护的奋斗目标的要求，我国政府和有关部门先后公布环境保护法及其它一系列法令、标准、规范等技术文件。据此，我国的汞厂矿存在的上述局面正逐步得到扭转。新建的单位，基本上可以做到三废处理的设施能与主体工程同时设计、同时施工、同时投产的要求；老企业的三废处理也进行了大量的试验研究和技术改造工作，取得了一定的试验成果，某些有害物质的排放浓度有所降低，向环境中抛入的金属汞量有所减少，使环境污染和职工健康得到了一定好转和改善。尤其是，近年来各级环境保护机构的建立及其工作，使汞企业的环境保护更有了新的要求和进展。现在，“生产、环保”、“生产、三废处

理”同步进行的指导思想，在生产、设计、试验研究和各项工作中得到了逐步的提高和普及。这是做好汞毒及汞污染防治的共同的重要思想基础。但是，将已取得的行之有效的试验成果用于实践、长期为生产服务，还存在很大差距，存在“研而不用”、“试而不践”的现象。比如废气净化早已取得了不少良好的成果和方法，但至今炼汞废气直接排空未经净化的现象仍习以为常的严重存在等。这种状况是应该改变的。

根据上述，将汞生产中三废的处理方法与原则加以认真总结和肯定，对今后的环境保护、汞毒及汞污染的防治是有益的。

二、炼汞废气的净化

国内外火法焙烧汞矿石废气中金属汞的损失一般约占入炉金属的4～5％。我国每年将有数十吨金属汞从废气中进入大气，这是造成空气环境污染的主要根源，同时也是冶炼中金属汞损失的主项。因此，产汞或用汞部门所产生的含汞废气，都必须加以净化，达到三废排放标准后才能排空。

含汞废气的净化方法与设备较多，现结合生产实际和已做过的工作，选择几种较为有效和实用的方法介绍于后。

（一）硫酸软锰矿净化法

1.方法原理　活性二氧化锰对汞蒸气具有较强的吸附－化学反应，生成的络合物Hg_2MnO_2能与硫酸起作用，转变成硫酸汞。在净化的条件下，硫酸汞可显示氧化性，使汞蒸

气被氧化为一价离子汞，而进入溶液，继之，又被二氧化锰氧化为硫酸汞。净化反应的方程如下：

$$2Hg+MnO_2=Hg_2MnO_2$$

$$Hg_2MnO_2+4H_2SO_4+MnO_2=2HgSO_4+2MnSO_4+4H_2O$$

$$HgSO_4+Hg=Hg_2SO_4$$

$$Hg_2SO_4+MnO_2+2H_2SO_4=MnSO_4+2HgSO_4+2H_2O$$

从上列反应看出，该法净化含汞废气的重要反应物质是硫酸汞，而被净化的最终产物也是硫酸汞，并且随过程的进行，其浓度不断提高，因此从化学平衡原理来研究，此法的除汞效果较佳。

2.净化的工艺过程　处理废气是沸腾炉炼汞的尾气，其主要成分列于表11－1。净化液的配制，是先将软锰矿（－110目、含$MnO_2$68%左右）加入水中，在搅拌条件下，缓慢加入93～95%的工业硫酸，取样化验，使其达到要求的浓度（表11－2）。

表11-1　　沸腾炉炼汞的废气成分

成分(%)	CO_2	CO	O_2	N_2	H_2O	SO_2(毫克/米^3)	Hg(毫克/米^3)	烟尘(毫克/米^3)
含量	5～13	0.1～0.3	11～14	75～80	2～6	90～100	38～95	～200

净化的装置和流程示于图11－1和11－2。净化塔是用聚氯乙烯硬塑料板制成，塔尺寸为∅1500×4000毫米，填料用∅35×40毫米的竹环，分为两层，上为1000毫米，下为1500

表11-2　净化液的硫酸浓度与净化效率

塔型	竹环填料层厚（米）	净化液硫酸浓度（克/升）	循环量（米³/米²·时）	废气含汞（毫克/米³）		净化效率（%）
				净化前	净化后	
一座塔	2	10	12	36	4.10	88.60
同上	2	30	12	38	3.79	89.50
同上	上层：1 下层：1.5	15	12	67	5.03	92.50
同上	同上	25	12	85	4.85	94.30
二座塔	2	10	12	4.5	1.37	96.70
串联塔	2	20	12	73	2.70	96.30
同上	上层：1 下层：1.5	10	5	40	1.84	95.40
同上	同上	20	5	49	1.57	96.80
同上	同上	30	5	68	2.25	96.70

注：净化液含软锰矿均为100克/升，空塔速度0.3米/秒。

毫米，每层填料上部安有喷头(喷孔∅5毫米，中稀边密)。净化塔下部设有塑料制的搅拌循环池(∅1500×1500毫米)。当净化液中含汞的浓度达到饱和时，即取出部分净液用铁置换，再补充适量新液。净化含汞废气的结果和有关控制条件见表11－2。

3.净化的主要技术经济指标　半工业实验的结果得出，硫酸的最大消耗为0.15公斤/吨原矿，软锰矿的最大耗量为0.27公斤/吨原矿。当使用双层填料塔工作（净化液循环量40升/分、空塔速度0.32米/秒、系统阻力120毫米水柱）时，药剂

消耗为0.24公斤/吨原矿，净化效率达96%，每吨原矿可回收汞0.051公斤，抵消净化成本后尚有盈利可得。

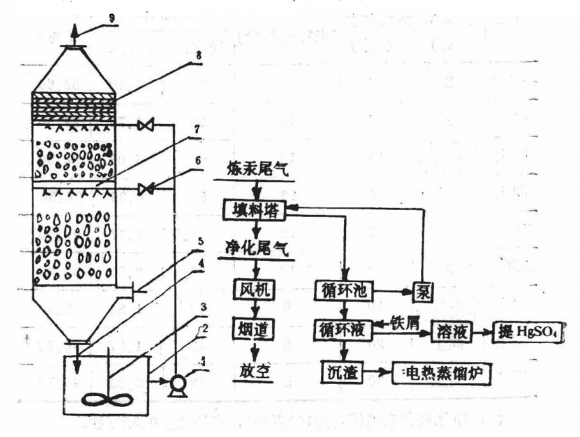


图11-1　含汞废气净化的半工业实验装置示意图

1—塑料泵；2—循环池；3—搅拌器；4—净化液出口；5—炼汞尾气入口；6—阀门；7—喷头；8—除雾器；9—净化后尾气出口

图11-2　硫酸软锰矿法净化炼汞废气的工艺流程示意图

（二）漂白粉净化法

1.净化原理　漂白粉中含有大量的次氯酸钙$CaOCl_2$，它是一种较强的氧化剂，可直接与汞蒸气发生反应生成汞的氯化物；同时，当处理含有CO_2和SO_2的炼汞废气时，次氯酸钙又可同CO_2和SO_2发生化学反应生成氧化性很强的活性Cl_2，Cl_2与Hg则可强烈作用同样生成氯化汞而进入溶液。

$$CaOCl_2+CO_2=CaCO_3+Cl_2$$

$$Ca(OCl)_2+SO_2=CaSO_4+Cl_2$$

$$Hg+Cl_2=HgCl_2$$

此外，按上列反应生成的$HgCl_2$，也可氧化汞蒸气转变成Hg_2Cl_2，而Hg_2Cl_2与次氯酸钙作用后又生成了$HgCl_2$：

$$HgCl_2+Hg=Hg_2Cl_2$$

$$Hg_2Cl_2+Cl_2=2HgCl_2$$

从上列化学反应看出，$CaOCl_2$、Cl_2和$HgCl_2$均能与汞发生良好的化学反应，因此该法的除汞效率同样甚高。

2.净化过程与效果　该法有两种净化装置，一种是淋洗塔形式（处理高炉和沸腾炉的废气），另一种是水平机械洗涤器（处理旋窑炼汞的废气）。

（1）淋洗塔形式的净化装置　容积为∅1500×6000毫米，其中安有三层喷头，每层5个；上端装有除雾器，还设有容积为4米^{3}带搅拌叶轮的漂白粉液池和2米^{3}的净液池，净化液用泵循环。此装置的阻力损失30毫米水柱。吸收汞的净化液可用来制取$HgCl_2$。淋洗塔的结构如图11-3所示，用沸腾炉和高炉炼汞的废气（表11-3）作工业净化试验的结果列于表11-4。

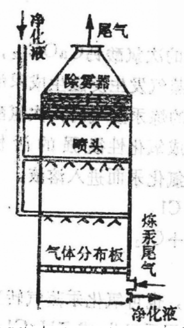


图11-3 净化废气工业试验的淋洗塔示意图

（2）水平机械洗涤器 用该装置净化旋窑炼汞的废气，其含汞3～100毫克/米³（多为15～25毫克/米³），CO_2和SO_2的总量为6～8.5%，废气温度24～26℃。半工业试验是在容积为0.94米³、直径0.9米和长1.5米的水平洗涤装置中进行（图11-4）。装置安在旋窑的工作台上，不需加抽风机就可使废气通过洗涤器。洗涤器出口气体的负压为100～160毫米水柱，阻力损失小于20～40毫米水柱。

该装置除圆盘洗涤器外，还

表11—3 工业净化试验炼汞废气的原始成分

成分（%）	CO_2	CO	O_2	N_2	H_2O
高 炉	6～11	0.24	14～17	74～78	2～4
电热蒸馏炉	—	—	10～12	76～80	3～5
沸腾炉	8～12	0.6～0.8	12～15	72～76	6～8

成分（%）	SO_2（毫克/米³）	Hg（毫克/米³）	烟尘（毫克/³米）	其 它
高 炉	90～800	40～80	<100	有机物质 炭 黑
电热蒸馏炉	21500左右	40～60	<100	—
沸腾炉	900～1300	40～120	1000左右	有机物质

表11—4　漂白粉法（淋洗塔）净化的结果

号次	废气量（米³/小时）	净化液喷洒量（米³/米²·小时）	塔气速度（米/秒）	废气含汞浓度（毫克/米³）		净化效率（%）
				净化前	净化后	
第一阶段	2500	0.985	0.3	42	1.68	96
第三阶段	2700	1.003	0.3	97	4.85	94.8
第五阶段	3000	2.050	0.32	123	6.68	94.7

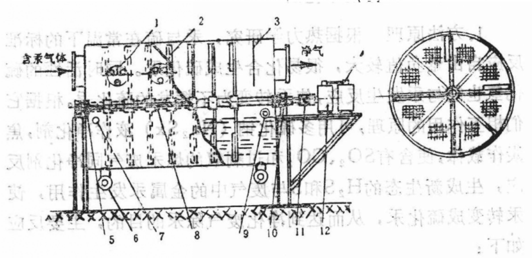


图11-4　净化旋窑炼汞废气的水平机械洗涤器

1—观测孔；2—圆盘；3—挡板；4—电动机；5—密封盖；6—卸料管；7—净化液入口管；8—转轴；9—溢流管；10—轴承；11—联轴器；12—减速器

附设有容积为0.85米³带叶轮搅拌的净化液压力槽、有刻度的玻璃量水管、容积为0.2米³的废液接受槽以及操纵和检查的仪表。

试验得出，在漂白粉的浓度为0.5%、气体流量为750～850米³/小时、净化液以逆流方式给入及其耗量为200升/小

时、圆盘转速35转/分、进入洗涤器的含汞浓度为3.1～42.2毫克/米³的条件下，汞的净化效率达90%以上，有70%以上的汞富集到固体尘泥中。漂白粉耗量<0.5克/米³气体。尘浆经沉清和浓缩后，得到的浓缩产物可回炉。而含活性氯为600～800毫克/升的溢流液可供制备新的漂白粉净化液。

在循环的溢流液中，杂质含量会逐步增多，故需定期从中引出部分进行处理，达到国家规定标准后再行排放。

（三）多硫化钠净化法

1.方法原理　根据热力学研究，汞与硫在常温下的标准反应自由焓负值较大，很易化合生成硫化汞。同时活性的硫化氢也能与汞发生反应，使汞转变为不挥发的硫化汞。根据它们相互作用的原理，可用多硫化钠（Na_2Sx）液作净化剂，焦炭作载体，使含有SO_2、CO_2和过剩氧的炼汞废气同净化剂反应，生成新生态的H_2S和S与废气中的金属汞发生作用，使汞转变成硫化汞，从而达到净化废气除汞的目的，主要反应如下：

$$SO_2+H_2O=H_2SO_3$$

$$H_2SO_3+Na_2S_x=Na_2SO_3+H_2S+(x-1)S$$

$$SO_2+2H_2S=2H_2O+3S$$

$$3SO_2+2Na_2S=2Na_2S_2O_3+S$$

$$CO_2+H_2O+Na_2S_x=Na_2CO_3+H_2S+(x-1)S$$

$$CO_2+H_2O+Na_2S=Na_2CO_3+H_2S$$

$$2H_2S+O_2=2H_2O+2S$$

$$Hg+S=HgS$$

$$2Hg+2H_2S+O_2=2HgS+2H_2O$$

据研究，生成的HgS沉积在焦炭上，它对汞与硫的化合起着催化剂的作用，促使净化剂能较长时间地应用，并显示出净化后期除汞效率不减的效果。另外，焦炭疏松多孔，具有较大的比表面，当含汞废气穿过焦炭层时，还可吸附部分汞达到同时除汞的目的。

2.净化的工艺过程　采用冲击——焦炭填料塔比单一焦炭塔为好。冲击塔的尺寸为900×900毫米，高3300毫米，喷头埋水深度为20～30毫米，冲击喷头的直径为Ø290毫米，净化液深度600毫米，顶部安有喷雾器。焦炭填料塔为1600×1600毫米的方形塔，高5200毫米，内架为栅条搁板；焦炭层厚度300毫米，共6层，焦炭粒度为20～30毫米；上部安有喷嘴，塔底用船形水封阀密封，工作时用泵使净化液循环。用高炉炼汞的废气进行工业试验，其装置如图11-5所示，其技术条件和净化效果列于表11-5。

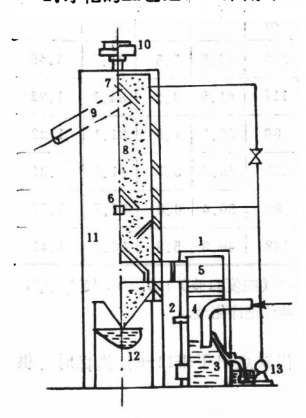


图11-5　多硫化钠工业净化试验装置示意图

1——冲击塔；2——供液管；3——溢流管；4——进气管；5——除雾器；6、8——喷药管；7——人字搁板；9——排气管；10——料斗；11——焦炭塔；12——船形水封阀；13——泵

焦炭被汞饱和后，从塔底水封处放出，妥善运至高炉作燃料，汞被回收。

表11-5 多硫化钠法净化废气的效果及有关技术条件

废气量（米³/小时）	气流速度（米/秒）			系统阻力（毫米水柱）		废气含汞浓度（毫克/米³）		净化效率（%）	药剂消耗（公斤/吨原矿）
	冲击塔		焦炭塔	冲击塔	焦炭塔	净化前	净化后		
	喷头	塔内							
2430	10.3	0.84	0.27	81	253	46.5	3.5	91.7	1.45
1980	9.5	0.66	0.21	120	117	61.9	8.3	84.1	1.22
2750	13.4	0.93	0.30	132	80	39.3	7.0	81.1	1.22
2220	9.3	0.75	0.24	113	210	48.6	3.7	91.9	2.31
2380	10	0.82	0.26	110	80	50.4	6.8	85.7	1.37
2352	10.5	0.80	0.26	110	148	49.3	5.9	86.9	1.41

注：每米³水中加入工业Na_2S（纯度61%）180公斤，加热溶解，再加硫磺135公斤，搅拌后即成多硫化钠净化液。

综上所述，各法的主要优缺点归于表11-6，选择时可供参考。

（四）其它净化法

1.二氧化锰悬浮液吸收法　该法是在圆柱形的双层塔内采用鼓泡的形式使液-气充分接触，达到除汞的目的。悬浮液的pH值为2～5，汞的净化效率达99%。

2.活性二氧化锰吸附净化法　此法是将粒状的吸附剂置入专门的吸附塔内，含汞废气自下而上通过吸附层，除汞率

表11-6　各法净化含汞废气的主要优缺点

净化方法	优点	缺点
硫酸—软锰矿法	设备简单，阻力损失小，净化效率高，操作管理简便，药剂来源广，成本低，可副产$HgSO_4$。	需耐腐蚀设备，有时会堵塞。
漂白粉法	同上，可副产$HgCl_2$。	需耐腐设备，增添了废气中含氯成分，管理要慎重。
多硫化钠法	设备较简单，净化效率较高，吸附汞的焦炭可作高炉炼汞燃料，无需二次处理，故较适于处理高炉炼汞废气。	操作较烦，焦炭塔的阻力较大。

也高。活性二氧化锰被汞吸附饱和后送蒸馏，分离汞后的二氧化锰可返回再用。该法主要存在装卸吸附剂麻烦和容易堵塞等毛病。

3.结合我国伴生汞的有色金属矿冶炼产生的炉气的特点，还有采用碘化钾液吸收——电解、浓硫酸洗涤等方法净化。

4.为了减少含汞废气对环境的污染，除用化学法净化外，还可在冶炼供氧制度上作些改革，如排放的炼汞废气中含过剩氧高时，可部分返回炉内循环使用或供给富氧空气炼汞，以减少含汞废气的排放量，这也是减少汞蒸气对大气污染的新途径之一。

三、炼汞废水（液）的净化

炼汞厂废水的来源大致包括炼炉、汞蒸气冷凝系统、汞

负处理、废气净化及其它有关工序，湿法炼汞的废液、废水等。它们的成分不尽一致，净化的方法也有所不同。

（一）火法炼汞废水的净化

1.硫化钠净化法　某些火冶汞厂废水含汞量高达1‰以上，经重力沉降，除去部分含汞泥渣后，废水含汞仍达每升数十毫克，甚至数百毫克之多。其形态为零价汞（胶体汞微粒）和离子汞（一、二价）。离子汞主要是在冶炼、汞蒸气冷凝器和收汞槽或其它有关系统中形成。两个火冶汞厂的废水中汞存在的形态列于表11－7。

表11-7　火法炼汞废水中汞的含量及其形态（毫克/升）

号次	pH值	总　汞	零价汞	离　子　汞	
				Hg^{2+}	Hg^{+}
1	4	87.80	13.64	45.06	29.10
2	5	168.20	38.64	118.32	21.24
3	4	76.48	21.13	52.34	3.01
4	6	48.52	11.28	36.43	2.00
5	4	87.80	42.80	45.00	
6	5	171.80	88.60	83.30	
7	4	78.50	45.20	33.30	
8	6	48.30	18.20	30.10	

注：1～4为甲厂，5～8为乙厂。

（1）净化原理　基于汞离子与硫离子反应生成极难溶解的硫化汞沉淀：

$$Hg^{2+}+S^{2-}=HgS\downarrow$$

其溶度积为[Hg][S]$=4\times10^{-53}$，溶解度为6.3×10^{-27}摩/升。只要满足适当条件，上列反应的进行是较彻底的。为防止已生成的HgS沉淀，像湿法炼汞一样，被过量的Na_2S所溶解，沉淀作用应在不形成络离子HgS_2^{2-}的条件下进行。故需通过试验和测定，而严格控制Na_2S的加入数量。

试验证明，为了使Hg^{2+}沉淀完全，还必须加入适当过量的硫化钠。适当数量的硫离子存在，可与废水中的铁离子反应，生成硫化铁沉淀。所以，废水中铁离子的存在，一方面对溶液可起到脱硫的作用，另一方面还可防止硫离子的二次污染以及生成不希望的可溶性汞的络离子。同时，生成的硫化亚铁和氢氧化铁沉淀，对于废水中悬浮状的硫化汞和金属汞微粒的沉降，还具有良好的聚沉和捕收作用。

净化中还需石灰乳，目的在于提高废水的pH值，避免在酸性介质中操作，而析出有毒的硫化氢气体，和防止硫化亚铁胶体被破坏，故加入石灰，有利于净化除汞的作用。

（2）操作实践　废水先经沉淀池预沉，然后从各沉淀池底部管道汇集于均化池，用泵送至高位槽后，分批放入容积为10米^{3}的锥底反应沉淀池中，分别加入铁矾或绿矾（每10米^{3}废水加1公斤，以10%的溶液给入）、石灰乳（以控制pH=9～10为宜，每10米^{3}加5～10公斤）、硫化钠（每10米^{3}加1公斤，以10%溶液给入），然后用压缩空气搅拌10分钟，使其充分作用，经静置1小时后，沉渣体积即为处理水量的5%左右，上清液含汞一般可达废水排放标准。沉淀物沉集

于反应沉淀池的锥底，然后放于浓缩池静置，脱去部分水分后，转至干化池，所得沉淀经自然干燥或电热螺旋干燥，再回炉冶炼，净化的工艺流程示于图11-6。

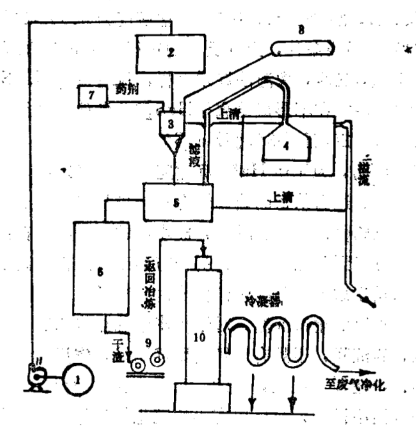


图11-6　火冶汞废水工业净化流程示意图

1——均化池；2——高位槽；3——反应沉淀池（两个）；4——无阀过滤池；5——浓缩沉淀池；6——干化池；7——加药槽；8——空压机；9——提升机；10——炼汞炉；11——水泵

（3）净化效果　净化的技术经济指标列于表11-8和11-9。废水含汞以50毫克/升计，处理一千吨废水，可回收硫化汞约58公斤，沉渣用高炉冶炼的直收率以84%计，可收汞42公斤，价值1260元。而处理1000吨废水的成本仅需360元，可盈利900元，经济上是完全合算的。

表11-6　炼汞废水净化的效果

号次	净化前废水含汞（毫克/升）	净化后废水含汞（毫克/升）	净化率（%）
1	25	0.009	99.96
2	32.5	0.010	99.97
3	27	0.008	99.97
4	25	0.010	99.96
5	31	0.014	99.95
6	25	0.013	99.95
7	30	0.014	99.95
8	28	0.012	99.96
9	40	0.010	99.97
10	66	0.004	99.994
11	50	0.004	99.992
12	160	0.016	99.996
13	228	0.012	99.995
14	60	0.026	99.957
15	100	0.060	99.940
16	120	0.060	99.950
17	80	0.070	99.913
18	60	0.015	99.975
19	50	0.014	99.975
20	171.8	0.041	99.998

表11-9　炼汞废水净化的经济指标（按处理1000吨计）

号次	项　　目	单位	单价(元)	消耗定额	消耗价值(元)	占回收价值(%)
1	工业硫化钠	公斤	0.5	100	50	4
2	石　　灰	吨	32	1	32	2.5
3	电　　耗	度	0.14	400	56	4.4
4	汞渣回炉*				50	4
5	工　　资				110	8.8
6	其　　它				62	4.9
	合　　计				360	28.6

* 汞渣产量为7～12公斤/10米^{3}废水，含汞品位为3～8%，已相当于低品位浮选汞精矿

综上所述，用硫化钠净化火冶汞废水，在经济上合算，并有盈利。净化效率颇高（99.90%以上），弃水含汞低于（0.05毫克/升）排放标准，可免除废水对水体的污染，已在某矿的生产实践中得到了成功的应用。它是处理火法炼汞废水比较实用的方法。

2.硫氢化钠净化法　该法也是利用汞离子与硫离子相互反应，生成硫化汞沉淀，以达到除汞的目的。为使生成的HgS不与S^{2-}作用而转变成可溶的络离子HgS_2^{2-}，必须严格控制加入NaHS的数量或净液中S^{2-}的浓度。

工业试验的净化装置示于图11-7。含汞15～25毫克/升的废水加入反应器1，把压力槽5、6中的硫氢化钠（NaHS90～300克/升）和氯化锌（$ZnCl_2$约200克/升）或

硫酸亚铁（80～120克/升）溶液引入反应器内。硫氢化钠的需要量按计算加入，以作用后废液中，仍有过量S^{2-}10～15毫克/升和Zn^{2+}或Fe^{2+} 5毫克/升为佳。汞沉淀后，送去过滤，滤液弃去，滤饼供回收汞用。按图11-7所示工作，获得的净化结果列于表11-10。

从得出的结果看出，该法净化废水的效果良好，净化后尾水含汞一般不超0.008毫克/升，汞的沉淀是定量进行，净化后的尾水含汞量均低于国家规定的排放标准；试剂用量及其它费用的开销也不大。它是净化含汞废水的一种良好方法。

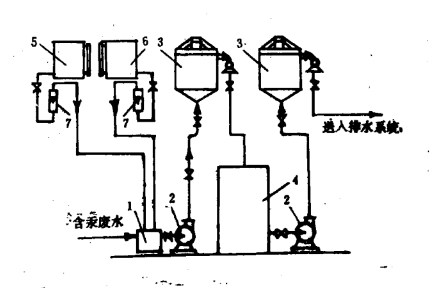


图11-7 净化废水除汞的工业装置流程图

1—反应器；2—泵；3—过滤器；4—中间水槽；5、6—NaHS和$ZnCl_2$（或$FeSO_4$）溶液压力槽；7—转子流量计。

表11-10　硫氰化钠法净化含汞废水的工业试验结果（处理量50米³/小时）

号次	原始废水		净化后尾水含汞量（毫克/升）
	含汞量（毫克/升）	pH	
1	2.0	10.5	0.0075
2	13.5	10.8	0.0075
3	18	10.0	0.015
4	150	10.0	0.0075
5	70	10.2	0.0075
6	15.0	10.1	无
7	12	10.3	0.0075
8	5	9.55	0.0045
9	25	9.4	0.01
10	8	10.3	0.003

注：1～5为加入$ZnCl_2$的结果，余为加入$FeSO_4$的数据。

3．火法炼汞废水的其它净化方法　在与上述两法同理的基础上，派生出共沉—浮选法、硫化—浮选法和共沉—硫化—浮选法。它们的共同点均是将废水中的汞离子用硫离子沉淀，不同点是用浮选法把沉出的硫化汞富集到泡沫中，而成为较高品位的浮选精矿。所以回炉品数量较少，但需增加浮选及浮选后产物的处理等工序。

4．湿法炼汞废液（水）的净化研究　由于湿法炼汞在浸出、电积过程中，会不断积累各种钠盐等杂质，当这些杂质

富集到一定限度后，生产则不能正常进行。因此，需从系统中抽出和补充部分溶液，以维持生产的顺利进行。从系统中抽出的溶液含汞和其它杂质甚高，必须实行净化处理，使汞得以回收和减少污染。

（1）结晶法　将欲净化的溶液加以冷却或蒸发，使钠盐结晶析出，然后固液分离，分离后的含汞废液则返回生产系统。但是，无论采用冷却结晶或蒸发结晶，由于溶液中含有余汞，析出的结晶物含汞高达0.1%以上。这样，既降低了汞的回收率，又污染了结晶物。这是此法的严重缺点。其优点主要是无需外加净化剂，操作和设备较为简单。

（2）沉淀法　用硫化钡作沉淀剂，以除去废液中的Na_2SO_4和Na_2CO_3等杂质。但除Na_2Sx的效果不佳。当溶液闭路循环时，加入的BaS中的S^{2-}也会在系统中被富集，其结果又会增加溶液中新的杂质的含量，这又增加了该法的缺陷。

（3）中和沉淀法　往溶液中加入酸或酸式盐，以破坏其中的络离子HgS_2^{2-}，使HgS沉淀下来，达到溶液脱汞的目的。当用硫酸中和、控制溶液最终pH＝6～7时，沉淀后废液含汞低于0.05毫克/升，符合排放标准。但在沉淀过程中，产生H_2S气体，故需在密闭的容器中操作，并加净化处理才行。

（4）硫化锑沉淀法　在含有Na_2HgS_2的硫化钠溶液中，可加入Sb_2S_3（辉锑矿）使HgS自溶液中沉出。沉出的HgS返回生产系统。在沉汞的同时，溶液中部分钠盐杂质也相应被净化。沉淀后含锑溶液可用电积法制取锑。电积锑时，阳极液中的硫化物不断被氧化，生成Na_2SO_4等杂质，这时可加入BaS，处理业已氧化的钠盐，同时将其中的钠转变为有用的硫化钠，再生的硫化钠可返回浸出工序加以利用。

而沉淀出的钡盐，可行过滤、干燥、拌以煤粉，在900℃下煅烧，使钡盐被炭还原呈BaS。冷后的煅烧物用水溶浸，BaS即溶解，再返回净化过程使用。

从上列诸法看出，对湿法炼汞废液（水）的净化，较为实用和完善的是硫化锑沉淀法。但该法仅宜在汞锑精矿的水冶厂使用为佳。湿法炼汞废液的净化方法，目前尚处在试验研究之中。

综合上述，为了减少和消除炼汞过程中废水的污染，一方面，应尽量减少废水的产生；另一方面，应对废水进行积极的处理；更重要的是，应力求实现废水的闭路循环，减少或杜绝外排水，使污染物不进入环境，这才是较佳方案。

四、汞生产废渣的处理及渣场的选址

工业废渣，也有其用途。从这种意义上，它也是一种自然资源。对此，一是想法加以利用；二是贮存好，减少对环境的污染。

废渣堆存的场所，设计时应尽量少占农田，并且要有防止扬散、流失等措施，以杜绝对大气、水源和土壤的污染。

现结合我国生产汞的四大流程所排出的废渣的性质和生产实际，对各流程的废渣处理方法讨论如下。

（一）高炉炼汞炉渣

高炉炼汞产出的炉渣块度一般为30～150毫米左右，渣温从常温到200～300℃。其化学成分由原矿决定，多为碳酸盐类型，硅酸盐甚少。碳酸盐类型的汞矿石经高炉800℃以

上的温度焙烧后，有相当部分已变成生石灰及其粉末。因此，对此种炉渣从装卸、运输到堆放，均应妥善处理，以免污染环境和影响农田及河流。

炉渣堆放的地点，必须设在厂区和居住区的下风方向、离居住区和炼炉或厂房分别为1000～2000米和200～500米以外的无人地带。

由于矿石经高温焙烧后，有相当部分已成生石灰，遇水可变成熟石灰。为减少汞蒸气的扩散污染，这种材料不宜直接用于民建。如这类炉渣的成分（CaO、MgO、Al_2O_3和SiO_2等）合适，可在炼汞厂附近，用来生产水泥。但煅烧时产生的烟气含汞如果超标，则应采取已介绍的废气净化方法处理，使其达到标准后，方能排空。

（二）沸腾炉炼汞炉渣

此种炉渣粒度较细，多在10毫米以下，并且数量大，出炉时温度高（300℃以上）。对此种炉渣，更应严禁排放到下有农田与河流的上游地带。由于它的粒度细，一遇大雨，便呈泥砂流被冲走，会严重污染和破坏下游农田与河流。因此，在投产前，必须事先建好专门的渣坝堆存。渣坝的位置应同样设在厂区和居住区的下风方向，下无农田与河流，并离居住区＞1500～2000米，和离炼炉或厂房500米以外的无人地带为当。渣坝的渗透水必须符合废水的排放标准，如能返回生产，循环使用更好。

（三）重、浮选-蒸馏法炼汞废渣

汞矿石经重、浮选后，产出的尾矿几乎与原矿相等。尾

矿中的汞主要呈HgS矿物形态存在，故基本无毒性。但必须建立永久性的尾矿坝妥善堆存，并设专人负责堆坝和管理。从尾矿坝渗透或溢流出的水，应符合国家规定的废水排放标准的要求。同样，这样的废水最好是返回生产循环使用为佳。

渣坝选址与上有所不同，主要考虑不影响农田与河流即可，但最好建在三面或四面环山的有利地形中，以防污染和减少基建投资。

蒸馏炉产出的极少量炉渣，一般用水力输送，可单独堆存，也可与选矿尾矿并入尾矿坝。

（四）重、浮选-水冶法炼汞废渣

选矿尾矿的堆存与上法相同。因湿法炼汞的浸出渣含汞一般较高，且为弱碱性，故必须妥善处理。对这种弃渣，既要考虑到其中有HgS形态的汞，又要考虑到络合物HgS_2^{2-}形态的汞存在，还要考虑到它们于这种介质中，受自然界的长期作用，可能发生的变化。所以对这类废渣，宜单独存放。堆存地点的选择及其外排水的要求同上。

综上所述，为防止炼汞废渣对环境的污染，必须严守三废排放标准。为此，生产中应积极治理和不断改革，同时在可能条件下，应使废渣返回井下作充填物，这也是废渣处理较好的方案。

此外，因生产需要或改扩新建等出现的老渣场、废炼炉、收汞槽、废烟道，以及过去应用汞的车间厂房等尚有余汞的地方，除应尽力回收渗透的汞外，还应用物理和化学的方法处理，以及加盖表层等，以防汞的蒸发扩散和污染。

第十二章　化工及其它生产中汞毒及汞污染的防治

一、概　　况

包括附产汞的单位在内，就全国而言，汞的生产只有十几家厂矿，而且多于丛山峻岭之中。但是，使用汞的单位和厂家成百，而且多于人口稠密的大中城市。尤其是氯碱工业、有机合成工业、颜料工业、电气和制灯工业、汞试剂的生产和仪器仪表制造等用汞量不少，范围又广，乃至这些产品已渗透到人们的日常生活之中。据不完全调查，这些部门使用汞的厂家，或者接触汞与汞有关的人数，远多于汞的冶炼单位。因此，对非生产汞的厂家和单位，在使用汞的过程中，如何搞好汞毒及汞污染的防治、含汞三废的处理以及环境保护等问题，很有必要进行专门的研究。其重要性，不亚于汞的生产部门，这点已从上述汞的应用面之广，使我们清楚认识到。实际上，就汞毒及汞污染的防治这个题目，它应包括两大方面：一是生产汞过程中的防治，二是使用汞过程中的防治。只有这两者的工作做好了，才能为人类的物质生产和生活服务，而又不致危害人们的健康和污染环境。

二、氯 碱 工 业

（一）盐泥的次氯酸钠浸出——电积法处理

在汞法制氯碱的过程中，汞的损失包括氢、氯、泥渣、苛性钠、盐水、氢的冷凝物、通风系统和弃水等方面。但电解氯化钠液排出的淡盐水中，汞的损失为主项。此盐水一般含汞5～10毫克/升，经重饱和、精制等步骤后，其中90～95%的可溶性汞盐转变呈不溶性的金属汞、氧化汞和氯化亚汞等沉淀，这部分汞约占全部汞耗的50%。这些含汞物随盐泥排弃，既严重污染水体和环境，又造成金属汞的浪费和成本的提高。针对这一情况，结合氯碱工业的生产实践，经过试验，可用次氯酸钠浸出——电积法处理，并能达到既防治污染，又回收金属汞的良好效果。

1.原理　次氯酸钠为强氧化剂，在酸性或弱碱性介质中，均可与汞及其有关化合物发生反应，生成可溶性汞化合物；经电积后又还原为金属汞，主要反应式如下：

$$Hg+NaClO+2H^{+}=Hg^{2+}+NaCl+H_2O$$

$$Hg^{2+}+4NaCl=HgCl_4{}^{2-}+4Na^{+}$$

$$HgS+4NaClO=Hg^{2+}+4NaCl+SO_4{}^{2-}$$

$$Hg_2Cl_2+NaClO+2H^{+}=2Hg^{2+}+NaCl+H_2O+2Cl^{-}$$

$$HgCl_4{}^{2-}+2e\xrightarrow{\text{汞阴极上}}Hg+2Cl_2$$

工艺流程　在碱性介质pH<10，浸出温度50～60℃，反应时间50～60分钟，次氯酸钠用量为盐泥体积的1.6%（固

液比为1：10），次氯酸钠浓度130～160克/升，和搅拌速度为60转/分的条件下，进行浸出，汞的浸出率达95%以上。浸出后，采用密闭式加压过滤机过滤，使固液分离。用氯纶或涤纶作滤布。过滤时，控制压力为5公斤/厘米²，过滤效率达99.5%，滤饼经精盐水（洗4～6次）和清水洗涤后，排弃的湿渣含汞为0.002～0.0025%。过滤后获得透明度为800毫米以上的清液送去电积。当进入电解槽的盐水含汞为18毫克/升以下时，汞的电积是十分完全的，几乎达100%。次氯酸钠浸出——电积法处理盐泥的工艺流程示于图12-1。

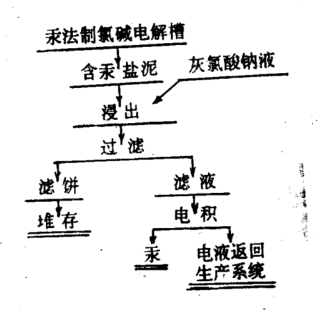


图12-1　次氯酸钠浸出——电积法处理含汞盐泥的工艺流程示意图

处理效果　每年可从盐泥中回收汞7.2吨，扣除过程的成本后，尚有大量盈余；同时还可使每吨碱耗汞降低200克（我国氯碱厂耗汞为＞0.2～1.0公斤/吨碱），因而使碱的成本也得到相应降低。由于盐泥中的汞已被回收，防治了汞对环境的污染，变害为利。

（二）盐泥的盐酸浸出——蒸馏法处理

盐泥的浸出既可用上述次氯酸钠溶液，也可用盐酸氯化浸出。如盐泥中含氧化汞高，或次氯酸钠浸出渣中含氧化汞等难溶汞化合物较高时，则使用或辅用此法较为有效。因为氧化汞不与次氯酸钠反应，而能与盐酸作用生成氯化汞：

$$HgO+2HCl=HgCl_2+H_2O$$

$$Hg+Cl_2=HgCl_2$$

获得的含汞浸出液在一定酸度和反应器中，加入一定量硫化钠溶液，则浸出液中几乎所有的汞离子均转变为硫化汞沉淀，然后固液分离得到高品位的硫化汞精矿。此精矿量少、料精、可集中采用电热旋转蒸馏炉处理，较为简单易行。

获得的浸出液也可不经Na_2S沉淀，于氯化钠溶液中用电积法回收汞。

（三）汞渣的处理

在汞法生产氯碱中，除产生大量盐泥外，还生成部分含汞废渣。这些废渣中，含金属汞达90%以上，其它为少量金属杂质和石墨等。其非金属杂质可用水力旋流器或其它简单的重选方法加以分离。其金属杂质，一般较汞负电性的元素可用化学氧化法使它们分离。

化学氧化法可用强氧化剂，如硝酸、次氯酸盐等，加入汞渣中，使较汞电负性大的金属杂质进入溶液，而汞得到纯化。该法优点主要是设备简单，操作易行；不足之处是回收率较低（91～99%），氧化剂用量（过量）控制不严时汞也

会被溶解。

汞渣的处理，除上所述外，还可用类似汞精炼的阳极溶解等方法进行。

（四）氢及其它气体除汞的方法

在汞法生产氯碱的工艺中，副产大量氢气，其含汞浓度波动在0.025～35毫克/米^3。从此气体中除汞的方法颇多，其中有：

1.高锰酸钾溶液吸收法　该法净化的原理是：

$$2KMnO_4+3Hg+H_2O=2KOH+2MnO_2+3HgO$$

$$MnO_2+2Hg=Hg_2MnO_2$$

其设备大致包括氢气冷却塔、填料吸收塔、吸收液贮槽、抽气泵和高锰酸钾液循环泵等。含汞氢气经冷却塔降温后，自下而上进入填料吸收塔。高锰酸钾液则从上而下，使气液逆向良好接触。氢气经除汞后，用抽气泵送下道作业。高锰酸钾液用泵循环吸收，其效力降至氢气含汞达不到要求时，则投补高锰酸钾。

从上列净化反应看出，汞进入溶液后，生成HgO和Hg_2MnO_2固体微粒，故需加入凝聚剂助其沉淀，然后固液分离，即获得汞的精矿。此料的处理可用蒸馏法，也可于氯化钠溶液中用电解氧化法回收汞。氢气除汞后，汞浓度可降至规定要求。

2.载银-氧化铝吸附法　该法用溶融氧化铝-银作吸附剂。其原理主要是利用银与汞能很快反应，生成Ag_2Hg、Ag_2Hg_4、Ag_3Hg_2和Ag_3Hg_4等电子化合物，所谓银汞齐之故。这类电子化合物一般不够稳定，受热易分解出元素

汞。

将10×25毫米左右的粒状铝氧浸于硝酸银溶液中，经干燥，于330℃下用氢还原，使其吸附后，含银10%左右，即可使用。

在0～50℃和正、负压的条件下，以单位体积吸附剂每秒通过氢气的体积比为0.0016～16的速度，将含汞0.025～35毫克/米^{3}的氢气自下而上输入立式吸附塔进行处理，净氢至需用部门。据称，经吸附后的氢气含汞低于0.01毫克/米^{3}或基本被除净。吸附塔一般为两座并联，交替使用，一座生产，另一座其中的吸附剂再生。吸附剂再生就是把其温度加热到230～250℃、通入干氮气流1小时使汞蒸发的过程。含汞的氮气再经冷凝和净化，从而构成净化和回收汞的完整系统。此法的优点是除汞效率高，缺点是银试剂昂贵。

3.载银-活性炭吸附法　此法与上法类似，不同之处是用活性炭代替溶融氧化铝载体。但为避免硝酸银在活性炭上加热还原时发生爆炸的危险，而是采用硫代硫酸银浸泡活性炭。银的还原同样是用氢气，于350～400℃温度下进行。活性炭中银的含量，一般控制为5%左右为当。汞的解吸与活性炭再生，即为一程序进行，再生（或蒸馏汞）的温度控制在350～400℃之间。据称，该法可从氢气、氧气、氮气、二氧化碳气和空气等气体中定量地净化汞，比一般活性炭吸附汞蒸气的容量大100倍，并经1年的吸附和再生其性能无减。

（五）氯碱生产设备检修时的汞毒及汞污染的防治

众所周知，氯碱的生产对设备、管道等腐蚀严重，因此

设备检修的周期一般较短，任务较重，为一般化工厂的生产特点。像汞法生产氯碱这样的化工厂，在电解槽、钠汞齐分解的水路、气路、以及三废处理系统等，其中的许多设备、管线和容器均接触、输送和承受汞、汞蒸气、汞的化合物以及各种含汞物料。因此，对这些设备的拆卸、搬运、堆存、处理、焊割和检修的要求与注意事项，均应与炼汞厂矿基本相同或完全相同。

三、有机合成工业

（一）乙炔法生产乙醛中汞害的防治

用乙炔法生产乙醛，硫酸汞对乙炔的水合作用，生成乙醛（CH_3CHO）具有极好的催化作用：

$$C_2H_2+H_2O \xrightarrow{HgSO_4\text{催化剂}} CH_3CHO$$

$$Hg^{2+} \rightarrow Hg \xrightarrow[Fe^{3+}]{} Hg^{2+}\text{（催化剂再生）}$$

因此，汞在此项生产工艺中，会分别进入气、渣、水及有关系统(生产乙醛耗汞为 1 公斤/吨乙醛）。处置不当，使环境造成污染，操作人员健康受到威胁。

由于工艺性质和化学反应原因，废接触液的沉淀、反应器、蒸馏塔、冷却器、吸收塔以及有关的水路、溶液的贮槽等均可产生含金属汞和汞化合物的沉淀泥。根据这类物料的性质和成分，宜用蒸馏法处理较好。其蒸馏过程和所需设备同蒸馏法炼汞，只是规模较小。但是，如果一个厂汞泥量较

少，从有利于环境保护的全局出发，则应实行集中处理的原则。这类汞泥如含汞品位甚高，且为金属汞时，采用水力旋流器处理，也是很实惠的。

在乙醛生产过程中，产生的各种含汞废气，均可结合实际，参照业已介绍的废气净化方法处理，应符合标准后方能排空。废水的处理一般采用硫化法较好，但应尽量减少外排水，或实现闭路循环无废水排出为佳。

为保证正常生产，设备需经常进行维修，这是化工生产中很重要的一项经常性工作。而且在该法生产的过程中，汞已渗透到反应器、冷却器、吸收塔、蒸馏塔等主要工艺设备和管路之中，就汞的行为，已近似汞的选冶生产过程。因此，设备的拆卸、搬运、堆放、处理、焊割和检修等注意事项，必须严格按炼汞厂矿的规定执行。

（二）氯乙烯生产中三废的处理

氯乙烯是制聚氯乙烯等的重要化工产品。当用乙炔生产氯乙烯时，它是在载于活性炭上的氯化汞作触媒的条件下，使乙炔和氯化氢气通过触媒的作用而实现：

$$CH\equiv CH+HCl\xrightarrow[HgCl_2\text{触媒}]{}CH_2=CHCl$$

因此，生产过程中，就存在汞的污染与毒害的问题（生产氯乙烯耗氯化汞为0.2～0.5公斤/吨氯乙烯）。首先碰到的是触媒，它一般只能使用1年左右，即失效。所以这种载$HgCl_2$的废活性炭的处理，就成了防治汞污染的重要工作。

此法生产时，产生的废活性炭中，含氯化汞约4%和少量的氯化亚汞。根据这种物料的性质和考虑到活性炭的再

生，通常采用以下两种方法处理：

1.加石灰蒸馏法　把含$HgCl_2$的活性炭粒混以适当石灰，于电热旋转蒸馏炉蒸馏，控制温度为450～600℃，较炼汞略低。除进气量极少外，其余操作控制条件和蒸馏结果，均与蒸馏法炼汞大体相同。蒸馏获得的汞在冷凝器中回收。加石灰和蒸馏时，发生的化学反应如下：

$$HgCl_2+Ca(OH)_2=CaCl_2+HgO+H_2O$$

$$Hg_2Cl_2+Ca(OH)_2=CaCl_2+HgO+Hg+H_2O$$

$$2HgO=2Hg+O_2$$

该法处理较为简单实用，技术经济指标较高，加工成本颇低。其处理过程基本上与浮选汞精矿的电热旋转蒸馏炉冶炼工艺相同。因此，我国许多化工厂产出的含汞废活性炭，已集中到炼汞厂，进行这样的处理，起到了化害为利的较好效果。已除汞的活性炭经适当处理后，仍可返回使用。

2.加烧碱蒸馏法　工艺过程、设备以及控制条件与上法相同。把含$HgCl_2$的废活性炭经苛性钠溶液处理，然后进行蒸馏回收汞。其间发生的化学反应为：

$$HgCl_2+2NaOH=2NaCl+HgO+H_2O$$

$$Hg_2Cl_2+2NaOH=2NaCl+HgO+Hg+H_2O$$

$$2HgO=2Hg+O_2$$

该法与上法的技术经济指标和效果大体相同，仅用烧碱为异，两法各有利弊。

关于含$HgCl_2$废活性炭蒸馏时的安全技术、汞毒及汞污染的防治与汞的生产相同。

乙炔与氯化氢气在合成塔气相反应的过程中，随气流会带走少量氯化汞。结合生产的实际，通常可采用活性炭加以

净化。

氯化汞是剧毒物质，因此生产过程中设备的检修等注意事项，必须严格按炼汞厂矿的要求执行。

四、汞试剂生产

以金属汞为原料，生产各种汞化合物试剂，已在工业、科学技术、医药等部门广泛应用，常见的就有数十种。这些试剂在制备过程中，均存在汞的三废和汞毒及汞污染的问题。

（一）含汞废气的净化

1.碘化法　制备金属汞试剂，或以汞为原料生产某些汞化合物时，常产生含汞的废气、汞的含量一般为0.3～10毫克/米³。结合试剂厂的生产实际，可采用碘-碘化钾溶液吸收法加以净化。吸收时发生如下反应：

$$Hg+I_2=HgI_2$$

$$HgI_2+2KI=K_2[HgI_4]$$

净化的装置示于图12-2。开动循环泵，把吸收液（含I0.1%和KI0.3%的混合液）送入文丘里管，在此与雾状吸收液接触，发生如上反应。吸收汞后的液滴，通过复挡旋风分离器，变为液体，用泵使吸收液构成闭路循环。其颜色由深变浅。净化后的气体排空。

汞进入吸收液后，转变成碘化汞钾$K_2[HgI_4]$，此物可先用王水溶解，把碘蒸出，仅余氯化汞，再加碱液又可生产黄色氧化汞被回收：

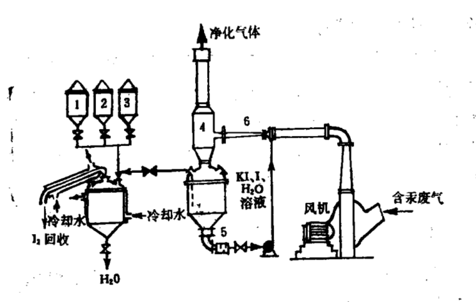


图12-2 含汞废气的净化装置示意图

1—盐酸槽；2—硝酸槽；3—苛性钠液槽；4—复挡旋风分离器；5—过滤器；6—文丘里管.

$$3K_2[HgI_4]+4HNO_3+12HCl=3HgCl_2+6KCl+6I_2+4NO+8H_2O$$

$$HgCl_2+2NaOH=2NaCl+HgO+H_2O$$

该法使用的碘-碘化钾液属氧化性溶液，如遇废气中含SO_2等还原性气体，则吸收性能即被消除。

2.氢氧化钠吸收法 某些试剂生产中，产生含$HgCl_2$、Cl_2及含汞粉尘的废气，这种废气可采用氢氧化钠溶液喷射净化。按下列反应式使污染物被清除：

$$HgCl_2+2NaOH=2NaCl+HgO+H_2O$$

$$2NaOH+Cl_2=NaCl+NaClO+H_2O$$

上列反应的进行和含汞粉尘的除去，均是在使用喷射除尘净化器，喷射氢氧化钠溶液的过程中，一并完成。吸收液可通过泵循环使用。其装置流程与汞精矿电热干燥时水喷射

除尘净化废气相同。

含有这些污染物的废气，采用此法处理，可使氯化汞转变为氧化汞，因而同汞一起于沉淀中回收；氯则进入溶液变为有用的成分。其突出之点是，过程的设备简单，喷射除尘净化器同时具有抽气、除尘和净化的功能。这是处理废气中同时含有害粉尘和多种污染物较为有效的装置。

（二）含汞废水的净化

在制备金属汞试剂、黄色氧化汞、硝酸汞、溴化汞等各种汞盐的过程中，存在洗涤作业和各种设备、器皿的清洗，其间均产生部分含汞废水。其含汞浓度通常为50～100毫克/升左右，主要呈离子汞形态存在。对此种废水的净化，可采用炼汞废水的方法处理。另外，为使HgS沉淀得更完全，可增加明矾$KAl(SO_4)_2$助沉。

（三）含汞废渣的处理

汞废渣来源于多方面，如汞盐生产车间冲洗的金属汞粒、黄氧汞和碘化汞以及混有其它杂物的泥渣，含汞约20%；净化废气、废水产出的HgS沉淀，含汞>50%；以及有关生产中收集的含汞沉淀泥、烟尘等等。根据这类物料的性质并结合试剂厂生产的具体情况，可分别采用如下方法处理。

1.含黄氧汞、碘化汞泥渣的处理　先用硝酸溶解，使其转变成硝酸汞，继加NaOH液沉出黄氧汞而回收：

$$Hg+4HNO_3=Hg(NO_3)_2+2NO_2+2H_2O$$

$$HgO+2HNO_3=Hg(NO_3)_2+H_2O$$

$$3HgI_2+18HNO_{3(稀)}=3Hg(NO_3)_2+12NO+12NO+6HIO_3+6H_2O$$

$$HgI_2+14HNO_{3(浓)}=Hg(NO_3)_2+2HIO_3+12NO_2+6H_2O$$

$$Hg(NO_3)_2+2NaOH=2NaNO_3+HgO+H_2O$$

2.硫化汞沉淀物的处理：

（1）蒸馏法　从处理废水获得的硫化汞沉淀，含汞品位（50%）比一般浮选汞精矿高得多。为从减少污染源和环境保护的全局出发，此物料拟送炼汞厂集中处理为佳。这样既经济又可免除汞毒及汞的二次污染。但是物料的包装和运输，应注意密闭等

（2）化学法　将硫化汞先用王水溶解，使汞转变成氯化汞，再加氢氧化钠溶液生成黄氧汞，反应如下：

$$3HgS+6HCl+2HNO_3=3HgCl_2+3S+2NO+4H_2O$$

$$HgCl_2+2NaOH=2NaCl+HgO+H_2O$$

$$S+2HNO_3=H_2SO_4+2NO$$

其过程要点是，先在耐王水的容器中酸浸、过滤，所得滤液加入氢氧化钠。沉出的黄氧汞用纯水洗涤至中性，再用离心机脱水、控制适当温度烘干后即为产品。整个过程须在密闭、负压和通风的条件下进行。

五、仪器仪表工业

由于汞具有许多与别的金属所不同的物理性质，比如：它在常温下仍呈流动性很好的液态；比热极小（20℃时仅

0.03324卡/克·度），而膨胀系却很大；常温下（25℃时）其蒸气压力已达0.00184毫米汞柱；又是良好的非磁性金属等。因此，金属汞至今仍广泛地用来制造各类温度计、压力表、整流器等各种仪器仪表。故在制造和用汞过程中，势必出现各种含汞废料。这类废料中的汞主要以金属形态存在，并多混于玻璃、石英废件或其它碎块中，其含量通常与用汞部门的工作性质和工序有关，一般低于1%。

（一）物理法处理

根据这类废料的性质和汞的形态，先将废料破碎可直接在有筛板的装置中用水冲洗，使汞被洗出。洗出的汞和洗水流经底为锥形的收汞器，后溢入专门的沉淀池中，绝大部分汞可在收汞器中回收，少量于沉淀池收集。若排出的洗水中含汞超标时，必须进行过滤或按含汞废水处理。经此步工序回收若弃渣含汞达不到要求时，则须继续下步作业，将含汞废料进行蒸馏。蒸馏的工艺流程和技术条件控制等与蒸馏炉炼汞大致相似，所不同的这里多是带实验定性质的规模，蒸馏的温度只能控制为550℃(应低于废料熔、软化温度），温度过高玻璃会熔化，过低则蒸馏的时间较长或汞的蒸馏不完全。蒸馏法处理含汞玻璃废料的设备流程示于图12-3。

（二）化学法处理

因这类含汞废料主要是玻璃件，故可用硝酸或其它能使金属汞溶解的方法处理，使汞进入溶液，然后用置换法（比汞负电性的金属作置换剂）或沉淀法将金属汞或汞的化合物沉出，从而达到回收的目的。过程中的注意事项可参阅第

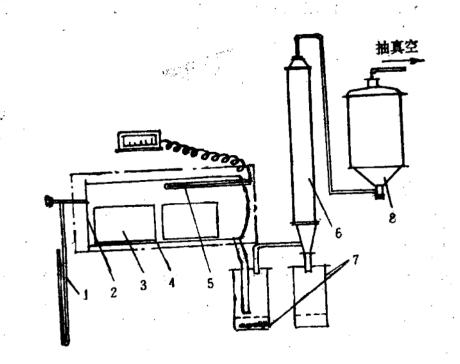


图12-3　蒸馏法处理含汞玻璃废料的装置示意图

1—负压测管；2—电炉炉门；3—废渣盒；4—电炉；5—热电偶；6—列管冷凝器；7—收汞瓶；8—活性炭净气塔。

十、十一章和本章有关介绍。

六、制 灯 工 业

在常温（25℃）时汞的蒸气压已达0.00184毫米汞柱。各种汞灯均是利用汞蒸气放电发光的原理制成。依灯内汞蒸气压的大小一般分为低压、高压和超高压三种。低压汞灯放射出的特征谱线较窄，用于光谱仪的波长定标和医药上作杀菌灯用；高压汞灯放射出的谱线辐射强度大，发出的光较强，用于仪器光源；超高压汞灯可放射出很强的红外线、可见光

及紫外光，具有多种用途，可作荧光显微镜、投影器和高亮度摄影记录器、红外光源、以及遍及祖国大中城市、工厂和人民生活等方面广泛使用的光源、日光灯就是利用汞蒸气放电产生紫外线射到管壁上的荧光物质（钨酸镁、硅酸锌或卤砭酸钙等）上，而发出不同颜色的光而制成的一种。每支汞灯（日光灯）一般均装有数十毫克金属汞。由此看出，汞的功用是颇大的。

制灯工艺一般包括汞蒸馏、注汞、真空排气、老练测试和机封等工序，并且均在较高温度下进行，汞挥发后对车间空气的污染和操作人员健康的危害是较重的。每道工序对设备、排气管和器皿的洗涤、场地的冲洗、盛水槽收集洒落的汞粒等都可产生含汞废水。此外，在制灯作业中，还有部分废品、废渣，其中均含有裸露的金属汞珠。下面分别对作业中汞毒的防治和含汞三废的处理加以介绍。

（一）废气与废水的处理

在产生汞蒸气的每道工序中，可采用吸风罩形式抽风，把作业中抽出的气体引入废气净化系统。这样做，只要操作控制得当，汞蒸气一般不致外逸。但据作者观察，某些用汞点或易产生汞蒸气的环节，往往抽风的负压太弱，易出现汞蒸气往作业空间扩散的情况，这应值得注意和改进。另外，整个车间于适当处还可加空气淋浴设施，以保持室温适当和空气新鲜，使含汞在国标以下。

作业中的含汞废气某厂用高锰酸钾或硫酸-高锰酸钾液淋洗净化。废气自下而上进入淋洗塔，洗液用泵循环自上而下。塔内几层填料为乒乓球，每层间隔0.85米，塔总高4～

5米，直径2米。其结构形式与炼汞废气的净化（见第十一章之二）和本章之二类似。

根据淋洗液和排气含汞情况，定期将洗液引出部分与废水合并，然后用铝置换除汞，其效果良好，废水可达排放标准。

（二）废渣的处理

在制灯工业中、灯泡、灯管等废品、次品和破碎件有不少，其内残存有金属汞粒，一般平均含汞为0.3～0.5%。故必须按炼汞厂含汞物料的堆存要求办理，必须堆存在专门密闭的容器内，不准像垃圾一样随意抛弃或敞开放置又不及时处理。灯具一般多用石英玻璃或玻璃制成，根据这种废料的性质，可采用仪器仪表工业中废料的处理方法进行。

值得提出的是，近年来我国汞钛合金已成批生产，该合金可用人工装入日光灯管内，而后让其受热再分解出金属，它可免除制灯过程中汞蒸气对工人健康的危害。这是制灯工业和汞合金研究的一大成果，值得推广。

七、其它部门

除上述用汞单位外，还有制药、染料、电池、合成橡胶、军工、冶金、动力工程等部门也使用汞，因此也有汞的三废及汞毒和汞污染的问题存在。属于含汞废渣可参照上述介绍的火法或湿法、物理的和化学的方法处理。属于废水和废气除前述方法外，因其性质各异，还有如下处理方法。

（一）硫化钠沉淀-电解氧化法处理雷汞废水

该法采用硫化钠沉淀，其原理与炼汞废水处理相同。具体步骤是，控制pH＝1.0～4.0、投加废水中含汞量1.5～2.0倍的硫化钠、并用压缩空气搅拌5分钟，继后自然沉淀1～2小时，除汞率达99.0%。净化前废水含汞200～500毫克/升，净化后降至0.05～7毫克/升。为了使净化后废水含汞及硫化物的浓度达到标准，再经砂滤柱和铁屑滤柱过滤后，则可使排弃废水中汞含量低于0.05毫克/升，硫化物含量接近排放标准。

把上述硫化法获得的硫化汞和废雷汞渣用硫化钠沉淀生成的硫化汞合并，继用电解氧化法处理*。过程原理与湿法炼汞类似。硫化汞被硫化钠溶解后，加入适量氯化钠，然后进行电积汞。电积参数为：电流密度600～700安/米^2，矿浆浓度15%（固液比），食盐百分浓度10～15%（按电液容积计），矿浆碱度按Na_2S/HgS的初始重量比等于1，电积时间6～8小时，阴、阳极为石墨，极距10毫米，温度30～40℃，机械搅拌等。试验获得的汞回收率＞95%。

（二）废气处理

1.载氯碘-活性炭净化法　氯、碘氧化性强，当汞蒸气通过载氯或碘的活性炭时便发生化学反应，生成氯化汞或碘化汞，从而废气被净化。该法的净化装置有屋、箱、桥、塔等形式。活性炭可分2～4层安放。通常屋形结构装置炭层较

---

*这类硫化汞渣还可用已介绍的其它方法处理，见第三章等。

厚，上、下两层各500毫米，适于净化含汞较高的气体。桥形装置一般只装100毫米的薄炭层，多用于处理含汞不甚高的气体。炭层截面上的气体流量次1000米^3/米^2·小时和风速0.2～0.3米/秒为宜。活性炭吸附汞饱和的时间主要取决于被处理气体的含汞浓度。净化装置一般多用塑料或其它耐腐材料制成。实践证明，此法的净化率可达99.9%以上，净化后的气体含汞浓度可低于居住区的大气标准；同时操作管理方便，设备简单，已为某些工厂使用。

使用过的活性炭的处理可用蒸馏法回收汞的处理方法。

2.碘蒸气净化法　此法净化的原理是将结晶碘在室内加热蒸发或自然升华，产生碘蒸气与室内汞蒸气或吸附在墙壁、器物表面的金属汞起作用，生成不挥发的碘化汞，而后清洗除之。根据不同的情况，碘法净化有下列三种方式：

（1）加热熏碘法　按工作空间或面积大小，以0.1克/米^{3}或0.5克/米^{2}的碘用量，将碘盛于烧杯内，用酒精灯或其它方式加热，把门窗关严。碘受热后形成紫色烟雾，以气相或气-液相形态与汞反应。此法适于事故性汞蒸气的消除或受汞严重污染过的工作间进行一次性净化。处理后，室内空气中的汞可降至0.01～0.05毫克/米^{3}或更低。

（2）自然升华法　按室内每10米^{2}的面积上在纸盒或木盒内铺以0.02米^{2}的碘蒸发面，下班后将门窗关闭，任其自然挥发，翌日上班时移去。如发现空气中碘量过高，则需配合适当通风。通过这样处理，可使室内空气中的汞被消除。

（3）微量升华法　按每10米^{2}面积设1～2支玻璃杯，内盛碘片置于墙角或其它远离工作台处，上班时也不需加盖

或移去，让其自然挥发与汞蒸气作用。室内碘蒸气浓度以低于0.3～0.4毫克/米^{3}为宜（国标规定厂房中碘蒸气浓度为1毫克/米^3）。在汞蒸气浓度不高的室内，宜用此法。

碘蒸气净化法需要的设备小，使用方便等。不足之处是碘蒸气对金属会产生腐蚀作用，有精密仪器和怕腐设备须加以保护或移出。

八、汞有机化合物的净化处理

化工生产和某些试剂制备中，常遇汞的有机化合物的废水、废气等。这些化合物是极毒的物质，其中甲基汞比无机汞的毒性大200倍，因此应加以严格净化处理。

（一）硫柳汞（$C_9H_9HgHO_2S$）生产中废水的处理

生产硫柳汞的每道工序几乎均有大量含有机汞的废水排出、其有机汞含量高达971毫克/升。这种废水处理的方法是，先将其用硫酸酸化（整个净化过程的PH值应保持在2～3之间），再加铁屑还原（温度95～100℃），使汞转变成无机汞离子，继后加入硫代硫酸钠，汞则以HgS形态沉淀，经过滤而分离。滤液含汞可降至0.05毫克/升。得到的HgS沉淀，可用火法或湿法回收汞。

（二）净化废气除二乙基汞蒸气

用装活性炭的沸腾层装置净化含二乙基汞蒸气的废气、可实现过程的机械化自动化和密闭化。其工艺流程如图12-4所示。

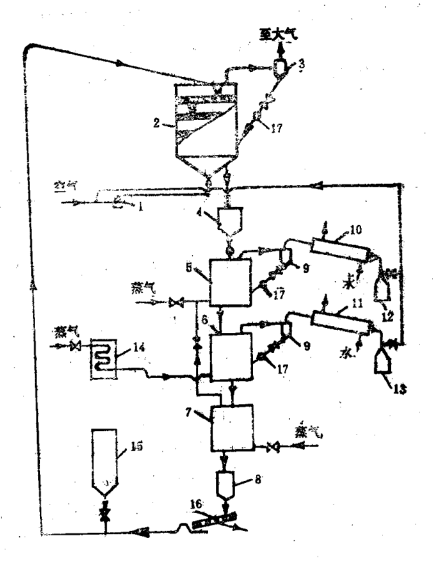


图12-4 连续净化废气除二乙基汞蒸气的工艺流程示意图

1—离心通风机（压力400毫米水柱）；2—四层隔板吸附器(直径2米）；3—旋涡除尘器；4.8—料斗；5—予热器；6—再生器；7—炭冷却器；9—旋涡除尘器；10—冷凝器；11—二段冷凝器；12.13—接收器；14—蒸气过热器；15—新炭料斗；16—筛；17—炭给料器.

沸腾层吸附器为涂环氧树脂的钢制圆筒，内设具有孔径5毫米的隔板4层，上隔板孔截面积为10%、余为20%。隔板上静止的吸附层高度为50毫米、沸腾层高度为80毫米，炭粒3毫米。隔板要求平整，10米直径的隔板其水平线偏差不大于5～6毫米。

在吸附器中气流速度为1.2～1.5米/秒。活性炭流态化的临界速度为0.5米/秒。炭层和隔板的阻力为40～50毫米水柱。

净化前废气含二乙基汞（换算为汞）9～30毫克/标米^3，净化后小于0.2毫克/标米^3。

吸附二乙基汞饱和后的活性炭同样用沸腾层装置再生（图12-4），在预热器5中炭处于悬浮层状态被蒸气加热，温度从20℃升至110～120℃。预热器中静止炭层的高度为300毫米，隔板孔径5毫米、孔的截面积为2%。

炭自预热器中，自流进入再生器6，其隔板上炭层高度为1000毫米，板孔径5毫米，孔截面积为1.2%。往再生器中供给自蒸气过热器14米的蒸气（470℃）。炭在再生器中停留约40分钟，再生炭需加热的温度为400～420℃。在此温度下，汞化合物不仅从炭中解吸，而且被分解成金属汞和炭氢化合物，随后汞被冷凝回收。从炭中汞的解吸率为99%以上。再生后的炭便返回吸附器使用。

九、用汞部门中含汞三废处理的原则与改进方向

用汞部门繁多，又多分布在人口稠密的大中城市；由于

汞在各部门生产工艺中的用途不同，含汞三废的来源及汞毒和汞污染的程度也就不可能完全一样。因此，出现了上述各种处理三废和防治汞毒及汞污染的方法。但就全国而言，为了在祖国的大地上尽可能减少污染源和消除汞的二次污染，有关环保机关和全国用汞部门应从本世纪末环保工作的奋斗目标和长远的全局利益出发，提出和制定防治汞毒及汞污染的原则和措施，可以考虑如下方面。

（一）含汞废气和废水的处理

根据各部门生产工艺和含汞废气废水的来源，应严格执行排放标准，把污染源消灭在生产工艺之中、化害为利，实行综合利用的原则。现存的主要问题是，相当一部分用汞（包括生产汞）单位排出的废气废水含汞浓度尚未符合国家规定的容许标准，既浪费金属汞资源，又造成严重污染。这是目前三废中存在的实际问题。应力争在一个不长的时间内使环境中的汞含量逐步达到规定标准。这是做好防治汞污染、保护环境最实际最重要的一环。

（二）含汞废渣的处理

如运输方便和条件允可的话，最好将含汞废渣送往专业炼汞厂集中处理；在用汞单位较多的工业区和大中城市，因多种原因和受某些条件限制不能送往炼汞厂处理的，也可就地实行废渣集中处理这一原则。含汞废渣的集中处理，有如下优点：第一，可采用比较先进的技术和有效的方法与设备回收汞，减少二次污染，经济效果也好；第二，客观上减少了分散回收汞的处理点，因而减少污染源；第三，含汞废渣

的集中处理，可按照炼汞厂选址的原则与要求把处理地点选在离城市或居住区较远的地方，这样就可消除废渣处理时汞毒及汞污染对城市和居住区的威胁等。

鉴于上述，建议用汞单位和不同行业对含汞废渣的处理进行调查研究和统筹规划，努力创造条件实现上述原则。目前在有关城市中仅有部分化工厂的含汞活性炭送往炼汞厂处理，尚未全面做好这一工作。

（三）有关注意事项

前已提及，含汞废料品种较多，物理化学性质和成分均异。但无论何部门、何种含汞废料集中处理时，它们的运输、包装、及其成分应符合如下要求：

1.废料中不应含爆炸和放射性的物质；应附上废料的主要化学成分和汞及其物相组成。

2.废料必须装在密闭且牢固的包装箱或容器内，不得有任何泄漏。

3.含汞废料处理的工艺流程和使用的设备，主要根据它们的性质、数量、要求和效果等因素决定；集中处理含汞废料的工厂设计及其选址、安全防护制度和操作控制的原则等均同炼汞厂；处理含汞废料的工厂，应不容许汞的二次污染存在。

（四）改进方向

作为用汞部门，除必须遵守已介绍的汞毒及汞污染的防治方法、安全生产及有关规定外，还应对本单位使用汞的工艺及其原理不断进行研究和改革，从中找出无害低毒新工艺。在

经济效果好和技术成熟的条件下，应尽可能取消或缩小用汞的范围和数量，使用与汞同性同效果或在某些条件下比其更好的物质取而代之，这是改进的根本方向，这方面，有的行业已逐步实现。比如：在氯碱生产中，可用隔膜法代替汞法；在乙醛生产中，可用铜触媒代替汞触媒；在火工生产中，可用叠氮化铅代替雷汞引爆；在氯乙烯生产中，可用乙烯法代替现行使用汞的方法；在1-氨基蒽醌的生产中，可用硝化还原法代替汞作定位剂；在涂料生产中，可用含塑料的氯化亚铜或乙烯基型锡盐的油漆代替含汞化合物的涂料以防贝类水生物在船底的丛生；在仪器仪表制造中，可用非汞仪表或半导体和电子元件代替；在制灯工业中，可用高压钠灯代替高压汞灯；含汞农药我国早已禁止使用和停止生产等等。这些方面都是从根本上来解决和消灭汞的污染和环境保护的问题。所有用汞单位都应朝此方向，为创造无毒无污染的新工艺、实现文明生产而努力。

第十三章　汞毒的防治

一、概　　况

在含汞超标的环境中工作，时间虽短，也很易出现尿汞超标或汞吸收等症状。但要将进入体内的汞排出，则需要比吸入汞长得多的时间。可见，汞进入体内要比其排出体外容易得多。初次进入汞超标的环境中工作，极易出现汞吸收，也就是这一生理原因所致。

汞或其它污染物进入环境，也是一样、无论以含汞废气、废水和废渣形式进入空气、水体、土壤等环境中，其漫延、扩散或变化是十分迅速的。进入环境的污染物收回，是十分困难的，甚至不可能的事；同样，环境被污染后要复原，那也是很难办到，或者不能实现。因此，无论对人体健康或环境保护都应采取“预防为主、防治结合”的方针。

汞毒的防治大体可从生产技术和个人的安防、医疗卫生两方面入手。前者已为上述各章所评细讨论，后者则是以下要介绍的内容。

要消除汞中毒，必须预防汞中毒。没有后者，前者也很难实现。要做好这一工作，应从两方面进行：第一，必须大力进行预防汞中毒的宣传，教育职工努力学习科学文化和专业技术知识，提高预防工作的自觉性和责任感。需知，文明生产，就是在工厂的每个工作人员应深刻地明瞭：所担负的工作，不仅具有为社会创造财富，而且具有保护环境和增进人

体健康的意义的条件下，才能实现。第二，必须制定安全防护和个人医疗卫生以及保健等一系列规章制度，并严守执行。这也是整个环境保护和汞毒及汞污染防治工作不可缺少的重要内容。

二、防治工作的程序和努力方向

1.加强领导、组织落实　工厂生产负责人应具体抓好这项工作。工厂应设专门机构（环保、安防、保健医疗卫生等）和专业技术人员，与生产行政紧密配合，根据国家已颁布的各项法令、标准和规定，结合生产实际和职工健康状况，制定防治工作的计划，积极有效地开展工作。最终目标是保障职工家属的身体健康，为实现本世纪末环境保护的奋斗目标而努力。

2.定期教育、经常检查　由医疗卫生或安防、环保等部门,对从事汞作业及其有关人员定期进行教育和经常进行检查,不断加深对预防工作的认识,使之在生产实际的操作中，变为自觉的行动,养成文明生产的良好习惯,这是很重要的一环。检查中发现违章者，应进行批评教育，并令其改正。重违不改者，须按有关规定，加以处罚。对预防工作卓有成效者，应嘉奖与表扬。同时对职工检查中，发现的问题，要及时处理。

3.汞毒及汞污染的防治，主要目标应针对消除污染源进行工作，应把汞毒及其污染消灭在生产过程之中，把三废最大限度地转化为产品，实现综合利用和三废资源化。

4.不断进行技术革新　汞毒及汞污染实行“预防为主、

防治结合”的原则，无论对生产或用汞部门，都应该是日常工作的基本指导思想，和技术革新的努力方向。生产汞的部门，应当对汞生产的工艺流程和三废以及劳动防护等进行不断的调查研究与探索，从而找出无害新工艺，或有效的防治汞毒及其污染的方法，开创无污染冶金和文明生产的新局面。

三、劳动安全防护与制度

劳动的安全防护，不仅限于可见的外、内伤，而且还应包括看不见的有害物质对人体健康的损害与威胁。空气中的汞蒸气通常是看不见，嗅不着的，但对人的毒害和影响极大，不亚于一般外伤。目前任何先进的工艺和方法也难以100%消灭工作中的有害物质。因此，为了实现文明生产和安全生产，除技术措施外，还必须做好劳动的安全与防护。

1.配戴防护面具　在炼汞厂中，经测定得出坚持、不够坚持和不戴口罩3种工人5个工作日后，他们的尿汞依次为（微克/升）：60.1、193.4和1349。由此看出了配戴防护面具的明显效果。应该认识到，配戴好防护面具和口罩是保护呼吸器官和防治汞、尘及其它有害物质危害健康的十分重要的措施。防护面具的形式颇多，但适于生产和用汞部门使用的防护面具，必须符合净化汞蒸气和除尘效率高(95～99.0%)、呼吸的阻力小（宜为0.5～3.5毫米水粒）、重量轻、使用方便舒适和在生产环境中能正常工作的原则。目前我国汞冶金厂矿使用的防护面具，一般净化除尘的效果较好。但较普遍地存在不坚持配戴的现象，这是应该改变的。在使用中，如过滤

层出现变色或失效时，应予更换；还应防潮，因受潮后其呼吸阻力增大，使用时增加了困难。此外，防护面具的净化处理、更换周期、废件收集以及检验等，可据产品说明或生产实际确定，但此工作必须有专门机构负责。

2.工作服的制作与处理　专门研究得出，炼汞厂矿或使用、接触汞的工作人员的工作服应同实验人员一样，采用斜纹布、细平布或其它不起毛的布料以及合适的化纤料制成为佳。这种布料制成的工作服，能较少地吸附汞蒸气和粘附粉尘。同时，劳动的工作服应尽可能考虑皱纹少，衣袋少，积沉粉尘的地方少，因此对它的结构与式样也应加以认真研究。目前的工作服，口袋多且无盖，镶块和线缝多，这些均易进尘及有害物，应予研究改进。

脏工作服必须专门洗涤、脱汞和烘干（见附录四）。经洗净脱汞（烘干）的工作服应送交存衣室保管或修补。对所有废弃的劳保用品均应交存衣室集中处理，不能随意扔弃。

3.工作鞋的要求　发放工作鞋也应从防治汞毒及其污染的角度考虑。这点，现行汞厂矿几乎普遍没有注意。许多汞厂矿目前主要发放牛皮翻帮鞋，这种鞋面最易积存汞粒和粉尘，又不易清除，应加以改进。在汞生产厂矿中，大多数人员尤其是从事汞生产的人员应以发鞋面光滑的工作鞋为佳。此外，应严禁穿戴工作鞋回家或到食堂进餐；工作鞋的存放地点同工作服一样，下班后只宜放在洗澡更衣室的衣柜下层；废弃的工作鞋也应集中处理，以防汞的扩散污染。

4.其它　工作中还应戴上手套和工作帽，必要时，尚需配戴眼镜。生产操作中，手套上带汞及其它污物是比较多的，因此应在规定的地点经常洗涤，洗水归于生产的废水系

统。手套闲置时，须统一放在规定的地点，决不能随意放在取暖、坐凳或值班休息的场所。

5.严格遵守各岗位的安全技术规程　生产和用汞部门的各工序均须建立健全有效的安全技术规程，其中必须包括防治汞毒及汞污染的内容，并经常检查和严格执行。矿石在运输和破碎阶段主要是防粉尘的危害；选矿中主要应控制尾矿的污染；汞精矿的干燥主要应防止汞蒸气的产生并保证排出的废气含汞及其它有害物不得高于国标规定；汞的冶炼系统，最关键是制止正压的出现，任何时候须保持在负压状态下操作，同时还要烧干炼净，以防高汞渣污染环境和金属的损失；汞炱改用水力旋流器处理后主要是防止汞及汞炱的散失滴落；汞炱、沉淀泥和含汞泥浆的运输也必须注意这一问题；废气和废水的净化一定要严格执行排放标准，这是防治汞毒及汞污染的关键；粗汞的净化提纯工序主要应保证室内的空气新鲜，汞浓度在容许的范围内，这是最实际的指标；设备的检修必须按规定程序进行等。这里提出的仅是防治汞毒及其污染、保证安全生产方面的基本原则。生产中还须定出详细的规程，这样从生产的各方面来控制和消除汞毒及污染源。

四、个人卫生与保健

1.个人卫生　在工作中除配戴防护用品和严守各项安全技术规程外，讲究个人卫生也是免除汞进入人体的重要预防措施。

进餐要在上班前。现在汞厂矿冶炼作业的职工，几乎均是上班时间内吃饭，这是很不卫生的恶习，必须改变。

上班前应在专门的洗澡更衣室内配戴好所有的劳保用品。这点，某些厂矿做得较好；某些厂矿较差，较差的单位就是把工作服等防护用品挂放在值班或休息室内，这也是造成工作环境中汞蒸气浓度高的原因之一。

工作中禁止饮用食物、抽烟、喝水应在指定的专门地点进行。抽烟前应洗手（指甲勤剪），喝水前应漱口。

工作场所应保持清治卫生，严禁用压缩空气或干式方法打扫，湿式清洗的洗水都应归于生产的废水系统。

下班后，须在洗澡更衣室内换去全部的劳保用品，而后洗澡（因汗腺是体中排汞的途径之一，保持洁净的皮肤对汞的排出是有利的条件）；换下的脏工作服应及时洗涤或脱汞处理。同时，应坚持用高锰酸钾溶液（0.025%浓度）漱口（因高锰酸钾与汞反应可生成稳定的无毒络合物Hg_2Mno_2）。

下班后不准穿便服到生产区，以免把汞带回生活区，扩大污染面。

研究证明，喝酒会减少人体的抵抗力。因此，从事汞作业及其有关人员应禁饮或少饮为佳。

2.保健　在预防职业病发生的措施中，对从事汞作业及有害工序的工作人员给予保健营养，这是我国社会主义制度优越的体现。实行这一制度不仅可补充职工体内能量的消耗，而且食用蛋白质、脂肪、碳氢化合物及矿物盐等组成的滋补物品还具有解毒和健身的作用。保健发放的等级和范围由工种性质决定，其开支一律打入产品成本或由国家专款支付。

享受保健的职工，应以到专门的保健食堂用餐为佳。保健食堂供给的食品应按医生意见调配，主食和副食应多样化。营养品大致由牛奶、奶制品、蛋、肉类、鱼、黄豆制品、新

鲜蔬菜和水果等组成。应避免供应青鱼、熏制品和盐腌食物等。

我国是社会主义制度的国家，自解放后保健制度即在有关部门中实行，对保护职工健康起到了积极的作用。但近年来出现了用发放保健费的办法代替享受营养食品的制度。这样一来，保健制度很难保证从事有害工种职工本身的健康。因此应予研究合理解决，使保健作用名符其实。

第十四章　汞在人体内的运动及汞中毒的医治

一、概　况

无论浩瀚的大气、宽广的海洋和各种动植物内，一般都含有汞。人类也不例外，正常的人体内，含有微量的汞，它属于微量元素范筹，不致影响人的健康。但是，人体内的汞含量超过一定限度后，则会严重影响人的健康，以致威胁生命安全。

前巳介绍，汞进入人体主要通过呼吸道、食道和皮肤三种途径。在汞的生产和使用部门中，前者对人的危害是经常性的，居首。汞从食道进入，主要是通过食物引起，对人的影响次之。还有，由于汞较富于脂溶性，在接触和加工汞的过程中，可经破烂的皮肤而进入，但发生较少。汞无论是通过呼吸道或食道载入人体后，它在体内各器官如何运动和影响人的健康，而后又通过何种渠道离开人体或富集于体内某些器官中。了解这些问题，对预防和医治汞中毒是必要的。

前已提到，现在汞的生产厂矿，在三废处理尚未完全达到国家标准前，长期在此环境中工作的人员很易患汞吸收和慢性汞中毒等症状。如不及时采取有效措施，积极治疗或排汞，势必造成患者体内汞量的不断积累，健康状况日趋下降，以至出现各种病态。因此，除以上介绍的生产技术、劳

动的安全防护和个人卫生等方面的措施外，积极地进行汞中毒的医治是不可缺少的。

二、人体中汞的吸收、分布与排泄

1.汞的进入和在体内的活动　在汞的生产和使用部门中，汞蒸气对人的危害是主要的。原因之一是常温下汞的蒸气压力颇高；其二是人的肺部具有很大的呼吸表面（肺泡的总面积约90米^{2}以上），它是呼吸汞及其化合物蒸气较好的载体。动物试验证明，进呼吸道的汞蒸气其吸收率为75～100%，进入肺部的吸收率可达75～85%，可见其毒性之大。据研究，汞蒸气不易被人的呼吸道粘膜吸附，而极易被肺泡膜吸收，吸收后便可迅速渗入血液，到达心脏，而后随血液循环转至人体各部。由于这个原因，虽长时间在汞环境中工作，且吸入较高浓度的汞蒸气，但肺部对汞吸收的活性仍不变，也不会达到饱和或停止的程度。另外，在呼吸系统内因含汞的空气和血液总保持着紧密接触，所以汞蒸气也可这样直接进入血液。

无机汞离子进入消化道后，吸收率仅为1.4～15.6%，平均约7%。由此看出由消化系统进入人体的汞是极少的，故其毒性相应较小。但有机汞恰相反，消化道对甲基汞的吸收能力较强，对人的危害极大。

研究表明，汞蒸气或有机汞化合物其所以能迅速与血液结合，都是由于它们具有较高的脂溶性所致。汞进入血液后，有一部分呈金属态，有一部分被氧化为离子态。但在人的生理作用下，汞在血液和其它组织中均可被氧化，所以进

入人体组织中的金属汞最终都转变为离子汞。但呈蒸气状态的金属汞进入血液时，红细胞的氧化反应却起到了主导的作用。这种作用与过氧化酶的促进是分不开的。

2.汞的分布与生理转化　汞摄入人体后，可遍及肾脏、肝脏、脑部和脾脏等器官，但各器官积存的汞量是不等的。正常人脏器内汞的分布示于表14－1。

表14-1　正常人脏器内汞的分布（ug/g湿组织）

脏　器	样品数	平　均　值　±SE
肾　脏	95	0.757±0.246
肝　脏	95	0.250±0.059
心　脏	57	0.102±0.036
肌　肉	69	0.126±0.064
肺	77	0.251±0.104
脾　脏	41	0.122±0.080
胰　脏	32	0.065±0.016
小　脑	60	0.132±0.050
大　脑	61	0.081±0.027
皮　肢	60	0.193±0.041

从表14-1看出，一般情况下人的肾脏、肝脏和肺部含汞较高。若在生产事故中，吸入高浓度的汞蒸气，这时肺部含汞量可能增高。由于汞离子从肾脏和脑部积放入血液的速度远比其由血液进入组织的速度为慢，所以长期接触汞后，它极易积存于肾脏和脑内，且贮存的时间较长。个别汞作业

工人即使较长时间离开岗位，但尿汞含量有时尚高即是这个原因。

有人研究得出，人体内无机汞的生物半衰期平均为42天，甲基汞为70～76天。正常人每日约有5微克汞随食物进入人体，而排出量也大体相当，这样人体中的汞量处于平衡而不致受害；若摄入大于排泄，经一段时间后，则汞量积累便引起汞中毒。

观察表明，汞在肾脏主要存在于曲肾小管，与近曲肾小管细胞的线粒体及胞浆的微粒体结合；人脑中以小脑部位含汞量较高，大脑蛋白质含汞量较低。所以通常汞中毒时，汞经血液传递主要集中于肾、脑和中枢系统。

汞的生物转化现象，在自然环境中早已为人们所共知。据研究，人的肠内细菌丛具有使无机汞转变为甲基汞的能力。在汞蒸气污染的环境里工作的人尿中，一般含甲基汞相对较高，这就与人体的生理转化有关。同时，人体中甲基汞的含量，以肝脏为最高，次之是肾、脾和脑等器官。

还有人研究得出，硒对汞的毒性具有明显的解毒作用，并认为硒同汞在生物体内可直接反应，它们作用后无论是汞或是硒都作为无毒性的物质形态而存在，其结合的摩尔比为1:1。

3.汞的排泄　进入人体的无论是汞蒸气、无机汞或有机汞，它们的排出主要通过尿、粪便、唾液、汗液、奶汁和毛发以及可能被还原为元素汞的蒸气，或者呈某种挥发性强的化合物而呼出。但一般从尿中和粪便中排出的汞量大体相当。如果摄入汞量多时，尿中汞的排出量则增加，可占总排泄量的70%。如吞服的金属汞粒进入食道，则主要由粪便排

出。正常人尿汞含量一般为0.01毫克/升以下。

据研究，从尿和粪便中排出的主要为无机汞；甲基汞主要是从胆汁中排出，故肝也是良好的排汞器官。甲基汞从毛发表皮胶质中排出量比无机汞多，所以有人认为可作为接触甲基汞的指标。

三、汞毒及汞污染的观测与分析

如何防治汞毒及汞污染，如何正确认识汞对人类生命机体的影响，人体吸收汞后自我驱汞的能力如何，等等。这些问题还有从实际加以了解和探讨的必要。

30多年来汞生产的实践证明，引起汞吸收、汞中毒和尿汞、发汞高等症状的因素，大量的主要的来自空气。这是我们对汞的生产和使用单位中汞毒及汞污染研究得出的基本结论。这点，还可从计算的结果看出（表2-2）。0℃时，汞的饱和蒸气压约为0.000185毫米汞柱，此时在饱和状态下空气中含汞量为2.2毫克/米^3，超居住区空气中容许含汞量的7332倍；常温25℃时，饱和状态下空气中含汞量为20毫克/米^3，超居住区空气中容许含汞量的66666倍。因此，对生产和用汞单位来说，消除汞蒸气源和杜绝环境中暴露金属汞就是防治汞毒及其污染的根本所在。为此目的，本节将提供一些观测结果加以分析。

1.生产期与停产后环境中的汞变化　从长期的汞冶炼金属平衡看出，自焙烧汞矿石的废气中以汞蒸气形态进入空气中的汞比炉渣中汞的损失多0.5～1.0倍，而且占入炉金属的4～5%。由此告诉我们，就全国而言，每年将有数十吨金属

汞抛入大气。这是主要污染源之一。除此之外，造成环境污染的还有汞冶炼炉、冷凝系统、汞炱处理及粗汞加工提纯等工序。表14-2列出了某单位生产期与停产后空气中的汞变化。从中可看出污染源对环境质量的影响，进而可研究改善环境和防治汞污染的措施。

表14-2　　生产期与停产后空气中的汞含量

号次	采样地点	环境特点	生产期空气含汞（毫克/米³）		停产后空气含汞（毫克/米³）	停产后下降(%)
			1977	1979		
1	矿石破碎及运输	离正压烟道5～50米，成斜坡阶梯，距烟囱约60米；废气流往频繁	0.012	0.0033	未检出	100
2	球磨	远离正压废气烟道，距蒸馏炉40～50米，有障碍物隔离	0.01	0.0078	（同上）	100
	浮选		0.017	0.0095	（同上）	100
3	精矿干燥间	值班控制室与蒸炉在同一间内，无严密隔离；与粗汞加工间共用一建筑物	0.284	0.037	（同上）	100
	汞冶炼间		0.026	0.0164	痕迹	～100
	汞冷凝间		0.02	0.0202	未检出	100
4	烟道旁	正压	0.012	0.0022	痕迹	～100
5	粗汞加工提纯间	（同3）	0.312	0.289	（同上）	～100
6	车间办公室	位置最低，在炉子下方约25～30米	—	0.012	未检出	100

表14-2数据明显证明两点：第一，一旦消除了汞污染源，空气中的汞量则可大大下降，几乎均达到无汞害的安全标准。因此，研究和消除污染源是防治汞毒及其污染的头等重要工作。第二，虽车间办公室离污染源稍远，但由于地处厂

房下方，位置最低，空气中含汞浓度仍然较高（因汞蒸气约为空气重7倍），今后选定办公地点时必须加以注意。

2.汞选冶厂生产期与停产后操作人员体内汞量的变化

为了研究和观察人体中汞量的变化及其自我驱汞的能力，曾将汞选冶厂各工种操作人员全部离开原工作岗位并停产后一、二年的尿汞进行了观测，分析的结果列如表14-3。

表14-3 生产期与停产后各工种操作人员的尿汞含量对比结果

（受检者从事汞生产均在10年以上）

号次	作业工种	生产期		停产后一年(1981)		停产后二年(1982)		尿汞及汞吸收下降率(%)	备注
		尿汞超标率(%)	汞吸收(%)	尿汞超标率(%)	汞吸收(%)	尿汞超标率(%)	汞吸收(%)		
1	矿石破碎及运输	90	50	0	0	0	0	～100	生产期地处正压烟道区域内工作
2	球磨浮选	6.0	0	0	0	0	0	～100	位置远离正压烟道
3	汞冶炼	100(其中5人轻度中毒)	60	0	0	0	0	～100	包括粗汞提纯和精矿干燥
4	砂汞	67	50	0	0	0	0	～100	输送尾矿及选冶废水，离炼炉较近。

表14-3资料的可取性，在于它是全厂停产、全部人员离开原岗位后一二年进行取样分析的。因此，所得结果的对比性十分明显，具有说服力和研究的价值。从中可看出三点：第

一，它完全证明，从事汞作业的人员在一般情况下，一经脱离汞环境（或加以治疗），体内的汞量开始会迅速下降或近乎正常人的标准。那种认为汞进入人体后不能自净的说法是无根据的。第二，凡靠近汞污染源较近或受污染源影响较大的工段，操作人员的尿汞或汞吸收人数均高（注：发汞亦高）。这就要求我们必须做好汞污染的预防工作和充分认识消除污染源的重要性。第三，在被测人员中还发现，人于汞超标的空气环境中生活或工作，汞是比较容易进入人体，而且初期摄入汞的增长速度是比较快的。此点在图14-1、14-4的a—b段中也可得到完全的证实。这可能是人体的自然生理性能或由于平衡作用原理所致。由此可简单说明，人在超

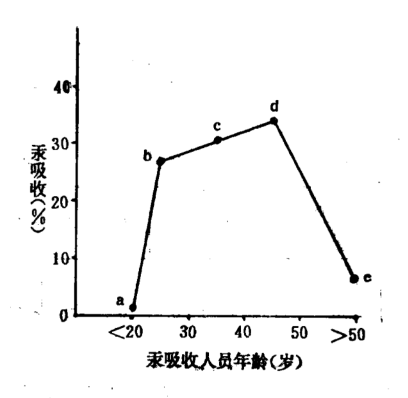


图14-1　不同年龄的汞吸收曲线

（除始终点外，其余三点为每增10岁均龄的数据）

高浓度的汞蒸气环境中作业，例如火炒汞炱或于其它恶劣气氛中即使工作时间较短，也易造成汞中毒或急性汞中毒。

3.各类人员受汞影响的调查与分析　除对某选冶厂各工序的环境污染及操作人员受汞影响进行观测外，还归类对汞矿收、慢性轻度汞中毒、中度汞中毒按年龄和工龄进行了调查，所得结果示于图14-1～图14-6。

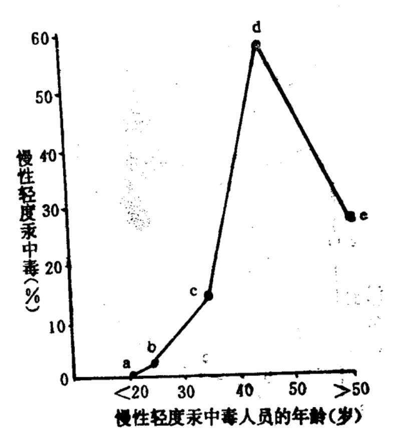


图14-2　不同年龄的慢性轻度汞中毒曲线

(同图14-1)

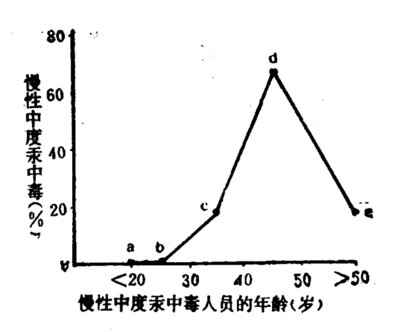


图14-3 不同年龄的慢性中度汞中毒曲线

(同图14-1)

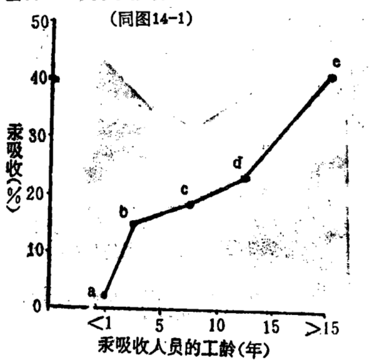


图14-4 不同工龄的汞吸收曲线

(除始终点外，其余三点为每增5年平均工龄的数据)

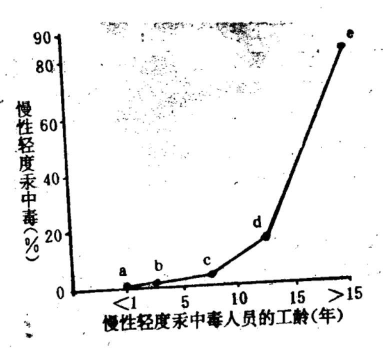


图14-5 不同工龄的慢性轻度汞中毒曲线

(同图14-4)

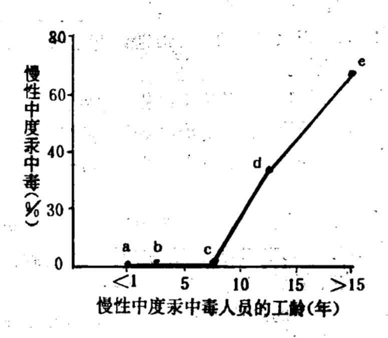


图14-6 不同工龄的慢性中度汞中毒曲线

(同图14-4)

从以上图示可得出如下基本规律性：

第一，从年龄上看，汞吸收易得者多于25岁以下（图14-1 a～b段），随着接触时间的增长，摄入量大于排泄量，汞在体内不断积累，则可发展成轻度汞中毒和中度汞中毒（图14-2、14-3 c～d段），故轻度和中度汞中毒患者多于30～50岁之间。此时患者增长的斜率（图14-2、14-3 c～d段）是较大的。

第二，从工龄上看，在刚参加工作几年内，易出现汞吸收（图14-4 a～b段），这点与图14-1 a～b段也是吻合的。这说明开始接触汞时，于一般情况下不易出现汞中毒。同样，随着工龄的增加，体内积累的汞量逐步增多，病态则可发生转变（见图14-5、14-6 c～d段，斜率增大，近直线上升），较快恶化成为汞中毒症状。时间大约是从事汞作业10～20年范围内（见图14-5、14-6 c～d～e段）。接触汞的时间越长，患病几率越大，15年以上工龄的汞中毒患者已达70～80%（图14-5、14-6 e点）。

由此可见，对在汞环境中从事生产及其有关的工作人员，应加强预防，定期检查，及时治疗是十分重要的。必要时尚应脱离汞作业，以利康复。这点也可从表14-3明显看出其效果。

从图中还可普遍看出，长期在汞超标的空气环境中生活和工作，较易受汞的危害。根本的原因是汞的挥发性所致。根绝的措施主要应放在消除污染源方面。在生产和用汞过程中，汞的污染源是多方面的，必须从各工序加以改革与完善。

综上所述，作者对某汞矿选冶厂生产期和停产后的空气中的汞含量及汞毒影响的情况进行了系统的观测。由于停产

后主要污染源的消除，空气中的汞含量均达到安全卫生标准；汞吸收和尿汞等下降近达100%。可见，污染源一经消除，汞对人体的危害和环境的污染即可根本好转。因此，在汞的生产和使用部门中，防治汞毒及其污染的根本着眼点必须放在消灭污染源上，这是关键。

观测获得的数据还表明（表14-3），10年或10年以上从事汞生产的工作人员，虽已汞吸收或轻度汞中毒，只要脱离汞作业一定时间和加以有效的治疗，汞的继续危害是可以解除而不是终生的。但必须指出，对查出的汞吸收或轻度汞中毒患者均应加以积极治疗，使其好转；尤其对中度和严重（急性）汞中毒患者更应采取有效的措施加以严格控制，不能让其再度恶化。

四、汞中毒的发病机理与病态变化

汞对人体的危害，与它进入人体的途径、形态、浓度和积蓄差异等有关。无机汞主要表现为肾损害和轻度肝损伤，而甲基汞主要造成特异的脑神经障碍。

汞中毒的发病机理是一个较复杂的问题。一般认为汞可与酶中的巯基结合形成硫醇盐，因而使一系列含巯基的酶的活性受到抑制，其机能受到减弱或消失，此时汞对酶的损害就表现出毒性。汞离子能与细胞膜内的磷酰基结合，和酶系统中的氨基、羧基、羟基也有亲和力；还可使血液中谷胱甘肽含量减少等，故汞的毒性作用可能主要是由于它是许多酶的非特异抑制剂的结果。

当汞作用于中枢神经系统、周围神经系统及植物神经系

统时，可引起神经及精神的改变。结果出现汞毒性脑病；四肢麻木、疼痛、肌无力、视力模糊；心悸、血管运动神经功能失调、多汗及皮肤划痕征阳性等。

当急性汞中毒时，汞对肾脏的损伤严重，尿中可出现蛋白、红细胞和管型，发生急性肾炎。重者可有肾脏坏死、肾功能障碍甚至出现尿闭。慢性汞中毒病例的肾脏损伤较少。还有人研究得出，氯化汞对肾脏的破坏更甚。

当身体敏感的人受汞作用时，可出现湿疹、皮炎、毛发脱落，甚至出现剥脱性皮炎。研究得出，这是汞离子与组织的蛋白结合形成疏松的蛋白盐，从而对皮肤、粘膜产生强烈的刺激和腐蚀作用所致。

汞毒产生的口腔炎和结肠炎是由于汞自唾液腺及肠腺排泄直接作用引起。

此外，汞对生殖器官、眼球晶体状、肝脏也有一定的不良影响。

五、汞中毒的临床表现

汞中毒一般分为急性和慢性两种。在慢性汞中毒前，均经汞吸收阶段。急性汞中毒很少见到。在某些生产和使用汞的部门中，由于操作人员长期在含汞超标的环境中工作而又未得到及时预防治疗，往往出现慢性汞中毒或汞吸收。

（一）汞吸收的表现

汞吸收阶段一般均无汞中毒的临床表现，但个别人在某些时候也可能出现某些慢性汞中毒的病态。这里有生理的差

异，也有其它病因所致。在汞吸收阶段中，尿汞含量一般大于0.01毫克／升，这是常见的现象。

（二）慢性汞中毒的临床表现

1.神经精神症状：神经衰弱症候群在慢性汞中毒早期出现。开始头昏，次为头痛、四肢无力。睡眠障碍如失眠、多梦等也多见。植物神经功能失调，出现心悸或心动徐缓等，还可出现多汗、皮肤划痕为阳性。消化道症状如恶心、食欲减退、嗳气、腹泻或便秘或两者交替出现。还可出现性欲减退、阳萎等症状。

慢性汞中毒的重症病例可引起中毒性脑病，表现为眼球震颤、语言障碍、肌张力改变、腱反射异常、共济运动失调等。但目前此类病例很少见到。

随着神经衰弱症候群加重，可有某些精神症状出现，表现为忧郁、害羞、胆怯、易激动，病情较重者经常容易兴奋、易怒、厌烦、恐惧、丧失自信心，甚至可出现幻想、幻视、幻听、哭笑无常等情况。

2.口腔症状：患者首先感到口内有金属异味，唾液增多，夜间睡眠中也会流涎，同时反而感到口干舌燥。病态发展会出现口臭，齿龈酸痛，牙松等。检查时可看出有口腔炎的表现。口腔不洁患者，在牙龈边缘由于汞被硫化可生成硫化汞，形成暗蓝色的“汞线”，此例较少。

3.汞毒性震颤：震颤多先从手指开始，而后发展到舌、脸、唇及上下肢体。手指震颤开始振幅较小，但频率较高，后来逐步发展成为每秒5～9次的中等或粗大的意向性震颤，精细动作时易出现，精神紧张时加重。越想用力控制则

震颤越加剧，睡眠时自行消失。严重震颤者，进食、写字、系扣等精细动作均发生困难。发音肌震颤可引起口吃及讲话困难。

4.其它症状：慢性汞中毒患者少数可有鼻炎、鼻衄、上呼吸道炎症等。眼睛可能有晶状体病变，出现汞毒性晶体炎。重症者有肾脏损伤的表现。

总之，慢性汞中毒的临床表现是多种多样的，不能单从某项症状而轻率诊断为汞中毒，应当根据可靠的接触史，生产环境和劳动条件，症状和体征，结合化验检查等方面，进行综合分析，才能得出正确结论。尿汞、血汞、发汞和粪汞含量的测定，可反应出受检者的重要情况，对正确诊断有参考价值，但不是决定是否汞中毒的唯一因素。

（三）急性汞中毒的临床表现

1.全身症状：严重头昏、头痛、无力、低度或中度发烧。可有呼吸道刺激症状，出现气管炎、支气管炎或肺炎表现，如剧咳、胸痛、呼吸困难等。并有睡眠障碍、情绪易激动和兴奋，但肌肉震颤并不明显。

2.消化道症状：口腔内有金属味。流涎，齿龈粘膜肿胀、呈红色、疼痛易出血、牙松等齿龈炎表现。口臭，口腔粘膜包括颊部糜烂、形成溃疡。舌下腺、颌下腺等肿胀，咀嚼困难等。恶心，食欲不振，腹泻、腹痛、水样便或便血，腹痛可呈持续性伴有阵发性剧痛。

3.泌尿系改变：急性汞中毒多有肾脏损伤，损伤部位为肾小球及近端肾小管，引起“汞毒性肾变性”。表现为腰痛、尿少，甚至闭尿。尿蛋白阳性，镜检可见满视野红细胞

和变性的肾细胞及颗粒管型。可因尿毒症死亡。尿汞含量明显增高。

4.汞毒性皮炎：部分患者可在中毒1～3天后出现红色斑丘状皮疹，以面部和四肢为多，可有水疱疹。重症者可形成脓疱或糜烂。

急性汞中毒在早期易被误诊，在发病初期误为上感或流感。但只要通过详细调研毒物接触史，结合临床表现和尿汞等的化验则很快会确诊。

急性汞中毒主要发生在昔时的土法炼汞、火炒汞炱、生产事故等场合中，此时工作区空气中的汞蒸气浓度已达1.5～5毫克/米^{3}以上。在该环境中工作对人体的危害最大。

六、汞中毒的诊断标准及处理原则

我国卫生部于1974年5月已正式颁布《五种职业中毒诊断标准及处理原则》，其中包括汞中毒的诊断标准和处理原则，现摘录如下：

（一）汞中毒的诊断标准

1.汞吸收　系指尿汞量增高，尚无汞中毒的临床表现①。

2.急性汞中毒　有明显的口腔炎、流涎、口喝、恶心、呕吐、食欲不振、腹泻、全身无力、头昏、头痛、睡眠障碍、情绪易激动、手指震颤等。可以出现“汞毒性皮炎”、发热、肾脏与肝脏损害。尿汞增高或明显增高。

3.慢性汞中毒　（1）轻度中毒：有全身无力、头昏、头痛、睡眠障碍、记忆力减退等神经衰弱症候群和急躁、易

怒、好哭等情绪改变。可有轻度手指、舌、眼脸震颤、口腔炎或牙龈炎。尿汞量一般超过正常值。

（2）中度中毒：上述临床表现加重，特别是急躁、易怒、忧郁、胆怯、害羞等情绪改变更加明显。记忆力显著降低、影响工作能力。手指、舌、眼脸有明显震颤。

（3）重度中毒：除中度中毒的临床表现外，有明显的神经精神症状，手、足及全身有粗大的震颤，并有共济运动失调等中毒性脑病表现。

（二）处理原则

1.治疗　（1）一般疗法：根据病情给予对症治疗，适当使用镇静剂、安眠药，注意口腔卫生。积极探索中草药、新医疗法进行治疗。

（2）驱汞试验：5％二巯基丙磺酸钠，每日2.5～5毫升，肌肉注射，用药3～4日，间隔停药3～4日为一疗程。连续使用疗程数，视病情和驱汞情况而定。副作用，一般轻微，部分病人注药后可有面部灼热感、头晕、恶心、乏力、心跳快、面色苍白，一般较快消失，不影响治疗。个别病例出现过敏反应，如皮疹、寒颤、发热、结膜充血，甚至剥脱性皮炎和过敏性休克等，应立即停药，积极治疗。

二巯基丁二酸钠，每日1克，静脉注射。疗程，用药天

注：（1）尿汞正常值：双硫腙法，一般不超过0.05毫克/升。蛋白沉淀法，一般不超过0.01毫克/升（不同地区、人群或测定方法之间可有差异）。

（2）根据职业史及临床表现疑有慢性汞中毒而尿汞不高者，可进行驱汞试验以辅助诊断。

数同上。

（3）急性中毒：对症处理。驱汞药物使用宜用小量多次，一般用5%二巯基丙磺酸钠1.0～2.5毫升，每日4～6次，根据病情与疗效，决定用药时间。预防继发感染。

2.处理　（1）汞吸收：根据具体情况，可进行驱汞治疗。

（2）轻度中毒：应予驱汞治疗，原则上不必调离原工作。

（3）中度中毒：应积极治疗，适当安排工作与休息。驱汞治疗后，一般应调离汞作业。

（4）重度中毒：必须调离汞作业，给予积极治疗。

按上述标准和原则，确定是否汞中毒或中毒的程度，在作结论时一定要取慎重态度，不要轻意肯定或轻意否定。

七、汞中毒的医治

（一）驱汞疗法

上述汞中毒处理原则中已阐明，其治疗分驱汞疗法和一般疗法。驱汞疗法主要是使药物与汞生成稳定的毒性小的络合物，以达解毒目的。国内外应用较广的有效驱汞药物为二巯基丙磺酸钠、二巯基丁二酸钠等。

对急性汞中毒患者，如上所述，一般用5%的二巯基丙磺酸钠1.0～2.5毫升，肌肉注射，第一天3～4次，第二天2～3次，以后每天1次，七天为一疗程。

对慢性汞中毒，按上述处理原则进行治疗，常用3～4

个疗程即可。

二巯基丁二酸钠也是一种解毒力强、毒性小的驱汞佳药。对急性汞中毒，首次可用2克溶于40毫升生理盐水中静脉缓慢注射。以后每次1克，1日2～3次，共用3～5天。此剂水溶液不稳定，随用随配。对慢性汞中毒，按上述处理原则进行治疗即可。

（二）一般疗法

汞中毒的一般疗法主要使用维生素B_1（每日口服30～60毫克，重症者肌肉注射50～100毫克）和维生素C（每日口服0.6～1.0克）等药物。必要时尚可适当服用安定剂或镇静剂等。

此外，静脉注射硫代硫酸钠和氯化钙，对汞中毒的治疗也是很成功的。

实践证明，汞中毒患者经治疗、适当休息或脱离汞环境后，身体一般均可好转、恢复健康。

八、水俣病简介

1956年和1964～1968年，日本熊本县水俣湾一带和新泻县阿贺野川下游地区，先后发生两次水俣病事件。其因均是该区化工厂排出含甲基汞和汞的废水，通过饮水、食鱼等进入人体致使居民中枢神经系统中毒，死亡率高达38％。据1972年统计，第一次汞毒事件患者达180余人，其中50人死亡。第二次患者102人，8人死亡。

据事后研究，上述汞毒事件是该地区的化工厂在生产氯

乙烯和醋酸乙烯时，采取了成本低廉的汞触媒工艺，大量含甲基汞的废水废渣排至水俣湾；另一方面，在水底污泥中经过微生物作用或其它鱼贝类水生物的转化，使无机汞转变成有机汞。当人食用含有甲基汞或经食物键浓缩的鱼贝类后，便造成汞中毒。这类汞中毒事件，在我国没有发生过。

有机汞中毒的特征主要表现为：大脑皮质的特异选择性损伤，视觉、运动、感觉和听觉的中枢神经细胞脱落；小脑皮质损害，小脑颗粒细胞广泛脱落；病变部位主要以小脑为中心扩大到大脑皮质。

病因疗法同汞中毒的治疗，应速将汞排出体外。排汞药物、使用方法与汞中毒的治疗相同。

对症疗法可口服维生素B_1，每日3次，每次10～20毫克，或每日肌肉注射50～100毫克。另外，维生素B_6、B_{12}、C均可应用。

对神经、精神症状可给予安定剂或镇静，如利眠宁每日3次，每次10毫克口服；安宁片每日2次，每次0.2克口服；或三溴合剂、氯丙嗪、氯普马嗪等。此外对震颤病人可用安坦，有一定疗效，它能减轻肌肉僵硬和颤震。还有使用肾上腺皮质激素的，也可使症状得到显著改善。

第十五章　环境保护与汞在自然界的变迁

一、概　　况

人类进入20世纪以来，由于汞的生产和应用的发展，含汞燃料燃烧的急剧增加，使得现今全世界每年人为地抛入环境中的汞约有5000～8000吨之多。再加上地震、火山爆发、降雨、汞矿风化等自然界的其它作用，进入环境中的汞量就更多了。因此，在地球上人类生活的环境中，汞的含量已较过去年代有所增加，或增加了很多。通过对生产和用汞部门的厂区空气、居住区的大气、水体、土壤、生畜、农作物、水生物及近海沉积物等含汞量的测定与调查，所得大量结果完全证明了这一点。这种状况，在生产和用汞单位的环境中尤为突出。长此下去，人们生活的条件势必日趋恶劣，环境质量难以好转。为了改变这种不良状况，有必要研究自然环境中汞的变迁及其规律。从而使防治汞毒及其污染的研究工作由必然王国走向自由王国，以适应四化建设和本世纪末环境保护的奋斗目标的需要。

二、汞在大气、水体和土壤中的动向

（一）大　　气

由于汞的生产和应用、石油和煤的燃烧等产生大量含有

汞的废气，使得整个地球的大气圈均含有汞及其化合物的蒸气。但是，根据热力学研究，无论是汞或其化合物在大气中或某独立系统中的含量均有一个极大值。就金属汞蒸气而言，它的极值将是饱和蒸气中汞的含量。其含量和蒸气压直接与温度有关，表2－2和图2－2表明了这种关系。

也有这么一种情况，可能在某独立系统中，有时气体中的汞含量可能超过饱和蒸气中汞的含量，这主要是由于汞蒸气的凝结总是要在其露点以下发生，并且最初产生的汞粒尺寸极其微小，而微小的汞粒其蒸气压又较大，还可能产生蒸发作用所致。此时如有尘埃或其它粒子作凝结核心，则可使过饱和度大为降低。

在地球气圈广泛的大气中，要使汞蒸气达到饱和的程度，那是永远不可能的。根据现有汞的资料和地球参数计算，至今地壳中已探明的汞量，包括人类已开采的和未开采的，约为 2×10^{6}吨。以大气总体积6.76×10^{18}米^{3}计，全球大气的平均含汞量仅为0.0003毫克/米^{3}。此数还需增加66665倍后，才能达到常温（25℃）下饱和蒸气中汞的浓度值。何况，这些数量的汞也根本不可能全部挥发进入大气。不过，该数未计入石油和煤等燃烧时抛入大气的汞，就是加上，汞蒸气在大气中，也不可能达到饱和的程度。同时汞在大气、土壤和水体之间，还有一种连续的互换过程。这是大气中汞含量的总的状况。至于个别或局部地区、范围内大气含汞甚高而引起人体中毒的情况则是人为的另一回事。

地球上大气中的汞含量各处也是不尽相等的，它受汞的来源、气温、雨量等因素所影响。但有一点可以肯定：即大气中的汞有部分或相当部分，可随尘埃降落或雨雪沉降，而

回到土壤或水体之中。当然，进入土壤中的汞，有部分会发生蒸发作用，而进入大气；另一部分将被吸附或发生化学变化，变成不挥发或难挥发的物质。直接被植物叶子吸收的汞量是极少的。

由此可推断，大气中汞的总负荷不可能无止境地增大。而土壤和水体中的汞含量则可逐步增加，但其总量是有限的。有鉴于此，要求生产和用汞部门，必须尽量减少含汞三废抛入环境。

（二）水　　体

据研究，海洋中的汞最终几乎都被水底沉积物所吸附，溶残于水中的量极少。河流水体中的汞也类似。这样，为水体中汞的去除和浓集提供了条件。

由于长期的生物化学的反应和脂溶性汞化合物的积累，会使海洋里的生物中含有的汞，几乎均转为有机汞化合物的形态存在。当人或家畜食用含有5～20微克/克·鱼，甲基汞的鱼类时，就会中毒。如遇身体易敏的人，鱼中含甲基汞量更低也会受害。

（三）土　　壤

土壤中吸附的汞量通常与深度有关。经研究，在0～1米深的土壤中，汞的含量与深度是相反的，土壤越深含汞越低，反之越高。

目前，地球的土壤中汞的平均浓度为0.07微克/克，即使在汞矿资源和其它汞资源用尽时，这个数值也只能增加2～4倍。土壤中的汞，除残留、蒸发外，少量则可被植物吸收。

某些地区的庄稼或牧草，其茎叶果实含汞颇高即说明了这点。这种情况尤其是靠近汞生产地或汞污染严重的区域更为突出，不但庄稼含汞较高，而且牲畜和鱼贝类等的脏器或肉类含汞也很高（表15－1）。

表15-1 某汞矿污染区庄稼和水产品的含汞浓度

种类	单 位	背景值	检出值或范围	上限值超背景值倍数	平均值超国标值倍数
稻田水	毫克/升	0.00112	0.04263	67.3	41.4
土壤	ppm	0.286	165.127	1163.6	—
大米	（同上）	0.0246	0.3643	28.2	17.2
鱼类	（同上）	0.1016	0.3745～0.6483	10.74	1.61
水鸭	（同上）	0.0929	0.0999～0.7828	14.1	1.61
鳝鱼	（同上）	0.1818	4.0739	29.9	12.6
田螺	（同上）	0.0926	4.1574	105.3	12.9
青蛙	（同上）	0.0609	0.6362	17.3	1.1

据考察，土壤中的二甲基汞蒸发速度较快，其它汞化物则蒸发较慢。

综上所述，无论在大气、水体和土壤中汞的含量，一般均以污染区或靠近污染源周围为高，这就充分说明三废处理和防治污染是十分重要的。

三、水体沉积物对汞的吸附与解吸作用

一般而言，水体中的沉积物是汞的良好吸附剂。对粘土、

有机物及类似沙土的沉积物试验表明，它们对无机汞的吸附是比较完全的，通常沉积物中的汞含量为水中含量的 5 ～25倍，而其解吸作用则可勿视。由此看出，水体中的汞几乎均被沉积物所吸附和固定。曾经得出，24小时以上时汞的吸附和解吸比是：沙土为10：1、粘土为100：1，而有机物未发现其解吸作用。当氯离子浓度颇高（＞10000ppm）或pH大于 7 时此结果有例外。

试验还发现，沉积物对甲基汞的吸附和解吸作用与上述无机汞几乎相同。

影响汞的吸附和解吸的一些因素，主要有沉积物的类型（成分、性质）、表面积、汞的物相形态、氯离子浓度、温度、pH值、好氧和厌氧条件、水流速度及其化学特性以及微观和宏观的生物学活性等。

在pH为 5 、氯离子浓度为100ppm、水中$HgCl_2$浓度为950ppbHg的条件，测得高岭土、蒙脱石和伊利石的吸附能力分别为：31.8、95.5和196.0（微克汞/克）。而pH为 5 、氯离子浓度为24.5ppm、水中$HgCl_2$浓度为1200ugHg的条件下，对含20％特殊有机物的沉积物中的沙加硬脂酸、中沙加十八烷胺和中沙加十二烷硫醇的试验分别得出其吸附能力为：19.5、18.8和20.0（微克汞/克）。可见，不同类型的沉积物，其吸附能力也不同。有资料介绍，细菌吸附的汞要比沉积物高20倍，这主要是细菌的比表面大的原因所致（每单位重量的细菌其表面积为沉积物的 1 ～ 3 倍）。因此，含有细菌的沉积物吸附汞的能力便会增大。利用此特性，可采用大量细菌来脱除沉积物中的汞，而改造某些污染区。

pH值对无机汞的吸附影响，随天然沉积物的性质不同而

异。尚未发现pH值对高岭土、沙土和硬脂酸的吸附能力有什么影响。但某些沉积物的pH值在7以下其吸附能力较大，大于7时则有所降低。

水体中的氯离子浓度减少时，沉积物对无机汞的吸附趋于稳定，且无机和有机汞的氯离子络合物也保持稳定状态。但pH值很高时则发生变化。水体中氯离子浓度对吸附作用的一般影响是，氯离子浓度越高（>10000ppm），某些沉积物的吸附作用有所减弱。

水体中汞的浓度对沉积物吸附汞的影响是：当汞浓度为0.428ppb～10ppb时，沉积物对汞的吸附率与其浓度无关。如大于10ppb～1000ppb时，吸附率主要取决于上覆水的含汞浓度。

流动水体比静止状态时水底沉积物对汞的吸附率高70～100%，这大概是扩散过程加快所致。

水底沉积物对汞的吸附主要与沉积物的表面积（上覆水的接触面）有关，因此表面吸附是汞从水体中迁移的重要机制。

水底沉积物中汞的解吸结果列于表15-2和示于图15-1。

表15-2　汞的解吸量及其半减期

水底沉积物的深度（厘米）	水底沉积物中的总汞（微克）	70天总汞的解吸量及计算的半减期					
		好氧的			厌氧的		
		解吸量（微克）	百分率（%）	半减期（年）	解吸量（微克）	百分率（%）	半减期（年）
0.1	4.73	0.129	2.72	4.8	0.295	6.22	2.1
1.0	47.3	0.222	0.468	28	0.555	1.17	11
10.0	473	0.356	0.075	117	1.165	0.246	54

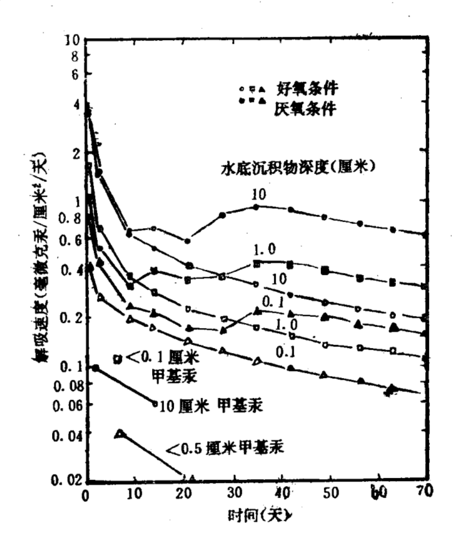


图15-1 汞的解吸量

从表15-2和图15-1看出：第一，汞的解吸量随水底沉积物深度的增加而增大，深度1.0厘米的解吸量比0.1厘米的60～80%，10厘米的比1.0厘米也高60～80%。获得此结果的原因之一，可能是自水底沉积物内部解吸的汞为气态或为易溶态，极易通过空隙迁移到水底沉积物的表面所致。第二，水底沉积物解吸汞时，厌氧比好氧条件下速度快。第三，

汞的解吸量随水的暴露周期的延长而降低。第四，自水底沉积物中解吸汞的速度是十分缓慢的，从10.0厘米深的沉积物中解吸汞，好氧条件其半减期为177年，厌氧条件为54年。

有人试验得出，在被汞污染的沉积物中，加入 NaCl 和 $CaCl_2$ 可增加汞的溶解作用。

四、鱼对甲基汞的摄取与汞的甲基化

鱼与人类的关系密切，但易摄取水体中的甲基汞。而任何形态的汞均有可能通过生物或微生物的生化作用转化为甲基汞。从表15-3食品中甲基汞的含量也可明显看出这点。鱼类中积存的汞几乎都呈甲基汞形态，尤其是海洋里鱼中的汞更是如此。

一般有机汞化合物比可溶无机汞化合物毒10～100倍，其中甲基汞比无机汞的毒性大200倍。因此，鱼对甲基汞的摄取和汞的生物甲基化作用问题需加以认真研究。

（一）摄　取

观察鱼（体重0.3～0.7克）对甲基汞的摄取得出的结果如下：

时间关系：鱼摄取的甲基汞与时间有关，开始少，3～4周内其摄取的速度最大，达0.7毫微克/星期/厘米^2。5周后几乎未见鱼对甲基汞的明显摄取。

温度关系：鱼对甲基汞的摄取随温度的提高而增加，30℃时最高，8周内累积的摄取量达253毫微克汞。

汞的浓度关系：一般说，水体或沉积物中汞的浓度越

表15-3 食品中总汞及甲基汞含量

食品	总汞(微克/克)	甲基汞	
		(微克汞/克)	占总汞的%平均值 ± SD*
牛肉	0.074	0.068	92
鸡肉	0.051	0.037	73.5 ± 0.7
	0.023	0.017	
猪肝	0.130	0.095	73.0 ± 5.0
	0.140	0.095	
	0.096	0.075	
蛋黄	0.010	0.005	70.0 ± 28.3
	0.010	0.009	
蛋白	0.023	0.020	88.6 ± 7.7
	0.025	0.019	
	0.012	0.011	
	0.025	0.024	
	0.012	0.011	
淡水鲈鱼肉	0.75	0.70	89.4 ± 3.6
	0.22	0.20	
	0.30	0.25	
	0.42	0.38	
	0.29	0.25	
	3.25	2.99	
	3.10	2.81	

狗鱼鱼肉	3.35	3.11	93.5±3.6
	2.67	2.57	
	0.68	0.60	
	1.90	1.81	
	0.56	0.55	
	0.79	0.72	
鳕鱼肉 (hcddock	0.052	0.043	79.5±4.9
	0.033	0.025	
鳕鱼肉 (cod)	0.36	0.028	81.5±4.9
	0.26	0.022	

• SD：标准偏差

高，鱼摄取的甲基汞量也越多，但不成正比。并且发现，氯化汞形态比硫化汞形态存在时，鱼摄取甲基汞的量更多。

氯离子浓度的关系：氯离子浓度低，鱼摄取甲基汞量高（Cl^-200毫克/升时摄取量达247毫微克汞），氯离子浓度高其摄取量减少（Cl^-750毫克/升时摄取量仅40毫微克汞）。

有机物浓度的关系：一般生化需氧量（BOD）高时，鱼对甲基汞的摄取量似增大，但有时也无明显倾向。

此外发现，金枪鱼、青鳉鱼等大型海鱼的肝脏中存在形成甲基汞的特异性机理，而淡水鱼则没有。

鱼中汞的积蓄，一般还随鱼的年龄和体重的增加而增多。

鱼类摄取汞的途径主要是通过鳃、体表吸收和食物链经消化道吸取。后者的浓缩作用十分明显。若鱼类在含汞0.0000

1毫克/升的水体生活时，浮游生物含汞0.01毫克/公斤，而以浮游生物为食物的小鱼则含汞达0.1毫克/公斤，中等大的鱼达0.3～0.5毫克/公斤，大鱼则达1～10毫克/公斤，为水体含汞浓度的10～100万倍。研究还得出，鱼摄入甲基汞比无机汞快得多，而排泄又困难得多。进入鱼体后的甲基汞其生物半减期为190～780日，比人的70～76日长得多。

（二）汞的生物甲基化

对汞的生物甲基化作用研究获得如下结果：

温度关系：温度高（35℃）水体沉积物中产生的甲基汞多，生成的相应速度为32.0纳克(ng)Hg/星期/克沉积物，反之（<25℃）较低。

氯化物浓度的关系：试验明显看出，沉积物中甲基汞的产量随氯化物浓度的增高而降低，含Cl^-200毫克/升时在5星期内可产生甲基汞835纳克（ng）Hg，而含Cl^-20000毫克/升时仅产生25.1纳克（ng）Hg。

汞浓度的关系：水底沉积物中甲基汞产量几乎与汞的浓度成正相关关系，这在试验中较为明显。但是，由硫化汞形成甲基汞的速度比由氯化汞形成甲基汞的速度低1000倍，也就是说，使用氯化汞作为汞源比用硫化汞作为汞源时鱼摄取甲基汞更多。

pH值的影响：pH在中性（7左右）时测得产生甲基汞较高，在pH＝3.8时测得的甲基汞甚微。

微生物的关系：在好氧和厌氧条件下，微生物的存在，能使无机汞转化为甲基汞。汞的甲基化作用的速度与微生物生长的速度或代谢活性、种类、以及汞离子的浓度及其利用

率等有关。

有机物的影响：沉积物中有机物浓度愈高，甲基汞产量随着提高的倾向存在，但也不是所有如此。

在研究上述汞的生物甲基化作用的同时，都发现产生的甲基汞越多，其反甲基化作用的速度也越大，似乎处于某一平衡状态之中。因此看出，在自然界中要达到甲基汞的中毒含量是不多的（生物食物链的浓缩作用例外）。总之，甲基汞的生成与分解机理是一个复杂的问题，尚处继续探讨之中。

五、污染区汞的消除与复原措施

前已介绍，水体中的汞最终主要将浓集在沉积物中，并会发生各种生物化学变化，转化为极毒的有机汞化合物，威胁着人类的健康。也有人提到，汞离子在天然水中具有某些自净作用：水体中悬浮物和水底沉积物对汞离子的吸附作用、氧化-还原作用和水解作用以及难溶的和络合物的形成等；当水体中存在有机物质和处于还原条件时，这种自净作用被加快。但是，这个过程只解决某些水的净化问题，实际上是使水中的离子汞或悬浮物形态的汞转移到水底沉积物中，而汞对环境的污染并未消除。被汞污染的环境，欲靠自然的作用使其消除或复原是十分困难甚至是不可能的。即使在某些条件下的局部范围内存在这种可能性，所需的时间也是很长的。因此，根据汞的生物甲基化机制以及水体沉积物对汞的吸附与解吸动力学原理，结合现实与今后发展的某些可能性，可采用如下物理、化学和生物化学的方法来消除污染区的汞害，使环境得到保护和复原。

1.机械消除法　在一定或局部范围内，用挖泥或抽吸泥

浆的方法清除汞污染区的沉积物，使污染区得以恢复。但用此法前，一定要对污染区进行仔细的调查研究，取得足够的原始数据。要考虑好对清除的沉积物有安全的堆存地点或切实可行的处理方案，以免污染物再通过地表水渗透或以其它形式等进入环境。沉积物可考虑用冶金和选矿或其它方法处理。

2.破坏汞的生物甲基化作用　前已提及，即使在汞的甲基化作用良好的微生物存在下，硫化汞形态的汞转化为甲基汞的速度远比离子形态的汞低得多。因此，可以往污染区投放适量硫离子，使其与汞离子反应生成难以甲基化的硫化汞沉淀，以消除或减少甲基汞的形成。

3.汞的生物除去法　有的微生物能使汞离子生成一甲基汞或二甲基汞，还有一些生物则能使无机二价汞还原为金属汞，而金属汞可挥发进入广阔的空间。经筛选出的极毛杆菌和类极毛杆菌可在低于450000ppm（乙基汞磷酸盐中的汞）这样高的汞浓度下生存并将离子汞转化为元素汞，从而可阻止汞的甲基化并驱其进入大气，以达到解除水体污染的目的。关于汞挥发进入大气有两种理论：一种说法认为，汞的挥发可能是由于固定汞化合物的细菌表面放出一种气体物质的刺激所造成；另一种说法认为，汞的挥发可能是汞化合物已被还原为具有高度挥发性的金属汞之故。

4.用沙、硅酸盐或惰性粘土吸附和覆盖汞污染的沉积物　试验得出，厚度为25～76毫米的沙层能有效覆盖含汞沉积物，使汞的污染被消除。但采用此措施前，必须要考虑对水体中生物的后果。有人还研究出用新磨碎的硅酸盐物质或惰性粘土覆盖汞沉积物的方法以消除汞污染。该法除覆盖作用外，还可固定某些形态的汞。已证实，某些选矿尾矿能与汞

离子和一甲基汞离子形成很强的结合键。经此法处理过的湖中生长的鱼其含汞量低于0.01ppm，而未经处理的湖中，同类鱼的含汞量却高达0.9～1.2ppm，超过89～119倍。

5.减少或清除沉积物中的有机物和营养物　众所周知，微生物的生存和代谢活性与有机物和营养物息息有关，可以说它们是相依为命。因此，如果使沉积物中的微生物活动为零或微生物不存在，则汞的微生物甲基化作用便可完全停止。当然，要完全实现这种状态是困难或不可能的。但是，适当减少或清除沉积物中的有机物或营养物是有利于消除汞污染和减少汞的甲基化作用的。

六、汞对环境污染的控制

1.自然界中的汞　根据地球参数计算，汞的数量看去不小：现今大气中汞的总负荷为10^4吨；地表1000米深陆地上的总汞量为4×10^{10}吨；海水溶解的和悬浮的总汞量为（5～20）$\times10^7$吨；海洋沉积物以400米深计，含汞总量为14×10^{10}吨。除地心以外的整个地球中，包括整个地壳和海洋等在内，汞的总量约为1.57×10^{12}吨，其中海洋沉积物中最多。

汞在自然界的各类物质中其含量是不同的。其中松树含汞为$2.4\times10^{-6}\%$，杉树含汞为$1.5\times10^{-6}\%$；土壤中的汞含量一般为$3\sim8\times10^{-6}\%$；但靠近生产和用汞部门以及燃料废气含汞高的地区，土壤中的汞含量便相应增高，水体和空气中的汞含量也是如此。

汞在自然界的分布极其广泛，一直渗透到人体(表14-1)和人们生活的各类食物之中(表15-1、15-3、15-4)。

表15-4　食物中的汞含量（每100克食物中含微克量）

植物性食物	汞含量	动物性食物	汞含量
干豌豆	1.2	猪肉	0.6～1.3
干大豆	4.6	小牛肾	2.3
马铃薯	0.2～0.4	牡牛肾	6.7
苹果	0.4	牛乳	0.6～1.2 微克/升
黑麦面粉	3.6	油脂	0.2
小麦面粉	2.0	蛋	0.22
啤酒	0.017～1.4 微克/升	鳖鱼	2.4～3.2
可可油	6	比目鱼	10～11
		鲟鱼	6.5～18
		羊鱼	28

实际上，汞及其化合物也像空气中的水分子，大海里的氯离子一样，渗透在浩瀚的大气和广阔的海洋环境之中，只不过是汞在环境中的宏观含量远比水分子和氯离子少得多。若从微观角度分析，汞原子的数量在环境中同样是极其庞大的。以全球大气中含汞平均为300毫微克/米^3（设汞矿床中的汞均进入大气时）计算，每立方米空气中含汞原子就有9.03×10^{14}个，可谓大。

据上介绍可知，自然界中汞的存在及其分布的总体概念，这为做好环境保护和汞毒及汞污染的防治工作也是有益的。

2.汞蒸气的运动与转化　由于汞的沸点（357.25℃）和气化热（14000卡/摩尔）低等性质，可看出它是易于挥发的金属。温度已为摄氏0℃，但汞的蒸气压仍然颇高（0.000185毫米

汞柱)；同时它在大气中的浓度也永远达不到饱和的程度。因此，凡暴露在空气中的金属汞，必将自动不断地挥发。这也就是生产和用汞部门某些环境中空气含汞高的重要原因之一。

一般说，在环境中汞的挥发性只有在其转变为某些化合物或与吸附剂等作用后，才大为减小或近乎停止。根据这一性质，可用碘蒸气与气体中的汞蒸气化合，生成不挥发的碘化汞；用活性炭或载银、载氯-活性炭等吸附气体中的汞蒸气；用硫酸-软锰矿溶液、多硫化钠溶液、漂白粉溶液等净化汞蒸气，从而达到净化气体防治污染的目的。

3.汞蒸气运动的控制因素与环境保护　饱和汞蒸气中汞的浓度主要受温度所控制，这已为热力学规律所定。此外，汞蒸气既是气体，因此它必具有一般气体的物理、化学、热运动和扩散等性质，并服从气体运动的一般规律。它在空气中的蒸发速度除受温度影响外，还受比表面大小、颗粒曲率半径的大小、表面气流运动的速度及其浓度等所影响。

综上所述，在汞的生产和使用部门以及有关场合中，可按有关的原则和采取相应措施予以防治。如：合理选好生产的工艺流程；生产、生活区及流程配置要合理；生产汞的厂房和有关设施的建设应有严格的要求；建立有效的通风排气系统；生产系统必须加强密封；含汞废气必须实行有效的净化处理；汞炱采用水力旋流器处理；彻底改革现行落后的洗罐方法，实现汞罐洗涤的无害操作和粗汞提纯及装罐的机械化自动化生产线；改革汞精矿和含汞物料的干燥方法；做好个人的劳动保护和卫生工作；严格执行各项安全技术规程；以及采用各种有效的化学方法和各式捕汞用具等，以消除污染源或使汞的污染得到有效的控制。

第十六章　汞的检验方法

汞毒及汞污染的防治、环境质量的评价，均需对汞进行准确和及时的测定。随着现代科学技术的发展，虽然汞的检验方法也日趋增多。但根据环境保护、汞毒及汞污染防治工作发展的需要，这方面仍感不够。比如说有机汞的分析方法，在过去的有关文献中却很少系统介绍。

现根据本书涉及的主要项目和有关物质中的汞择其实用的分析方法介绍如下。

一、空气及废气中汞的测定

（一）碘化亚铜比色法

1.方法原理　汞被碘液吸收，生成碘化汞，在还原剂存在下，与铜盐反应生成碘汞亚铜沉淀。该沉淀由汞含量的多少显出黄蔷薇色至红色，而后与标准色阶进行比色。其主要反应如下：

$$Hg+I_2=HgI_2$$

$$2CuCl_2+2Na_2SO_3+H_2O=2CuCl+Na_2SO_4+2NaCl+H_2SO_3$$

$$CuCl+KI=CuI+KCl$$

$$HgI_2+CuI=HgI_2\cdot CuI$$

2.所需试剂

0.5%碘的含2%碘化钾溶液；

7%氯化铜溶液；

18%亚硫酸钠溶液；

组合剂：把7%氯化铜溶液与18%亚硫酸钠溶液按1：2混合，在不断搅拌下使溶液透明清亮（现用现配）；

汞标准液：准确称取碘化汞0.2265克放入1升容量瓶中，用0.5%碘液稀释至刻度、摇匀。再用0.5%碘液稀释10倍，即得到含汞0.01毫克/毫升。

3.采样　串联3支扎氏吸收管，每支预先加入10毫升0.5%碘溶液，装好后放于规定的采样点，一端接抽气瓶，另一端抽入被测气体，抽气速度为2升/小时，每次作平行测定，并记录气压、温度，以便换算成标准状态。

4.分析手续　将扎氏吸收管中的碘液倒入干燥烧杯中，混匀，吸取试液1～4毫升（不足4毫升的用0.5%碘液补充），加3毫升组合剂，摇匀，15分钟后与标准色阶进行比色。

标准色阶配制：取汞标准值0、0.1、0.2、0.3、0.4……1.0毫升，用0.5%碘液补足至4毫升；以下操作同分析手续。

5.计算

$$Hg = \frac{T \times v_1 \frac{30}{v_2}}{v_0} \times 1000$$

（毫克/米^3）

式中　T——汞标准液浓度；

V_1——比色时相当汞标准液毫升数；

V_2——分取试液毫升数；

V_0——采样气体升数。

（二）双硫腙比色法

1.方法原理　在无机酸的酸性溶液中，汞与双硫腙-氯仿溶液反应生成橙色络合物，过量的双硫腙用碱液洗去，按色深浅比色定量。

2.所需试剂

吸收液：0.1N高锰酸钾溶液与10%硫酸溶液等体积混合（现用现配）；20%盐酸羟胺液（二级试剂）；2%EDTA二钠液（同上）；氯仿（同上）。

双硫腙-氯仿液：提纯的双硫腙用氯仿稀释至透光度为70%（用500毫微米滤光板、10毫米比色杯测量）。

双硫腙洗除液：0.2N氢氧化钠液与浓氨水等体积混合（现用现配）。

汞标准液：精确称取重结晶氯化汞0.1354克，以0.5N盐酸液稀至1升，此贮液1毫升相当于0.1毫克汞。精确吸取10毫升贮液，用水稀至100毫升，配成1毫升相当于10微克汞的标准液。标准液应当天配制，贮液置冰箱中保存。

3.所需仪器　大型气泡吸收管；抽气瓶（5升）；磨口塞比色管（25毫升）。

4.采样　串联两个各装有10毫升吸收液的大型气泡吸收管，以1升/分的速度抽取25～50升空气。

5.分析手续　将两个吸收管中样品溶液分别倒入两个磨口塞比色管中，同时配制标准管（表16-1）。

向全部样品管及标准管中加入盐酸羟胺，边摇边加至高锰酸钾颜色退尽（再过量加1～2滴），放置20分钟。加入0.5

表16-1　　　汞标准液管列的配制

管　号	0	1	2	3	4	5	6
标准液（毫升）	0	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
吸收液（毫升）	10.0	9.95	9.9	9.8	9.7	9.6	9.5
汞含量（微克）	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

毫升EDTA二钠液，摇匀，再加入5毫双硫腙-氯仿溶液，振摇100次，静置10分钟。分层后将上层水相抽去。于氯仿层中加入15毫升双硫腙洗除液，振摇50次，以除去过量的双硫腙。抽去上层洗液，氯仿层用目视比色测定。

若氯仿层发生浑浊，可用少许脱脂棉过滤，或加入少量无水硫酸钠以使澄清。

用双硫腙混色法测定时，不必用双硫腙洗除液除去多余的双硫腙，即以定量的双硫腙-氯仿液提取后直接比色，其它分析手续与单色法相同。

若空气含汞浓度高时，目视比色法不能达到测定目的，可用光电比色法。此时，标准管浓度可适当提高，提取后用490毫微米滤光板进行比色，其它测定步骤如上述。

6.计算

$$X = \frac{C_1 + C_2}{v_0}$$

式中　X——空气中汞的浓度，毫克/米^3；

C_1、C_2——分别为第一、第二个吸收管中汞含量（微克）；

V_0——换算成标准状况下采样体积（升）。

7.注意事项

（1）本法要求所有玻璃仪器必须清洁，可用5%硝酸液浸泡，洗净后再用。

（2）双硫腙试剂必须精制，以氯仿配制的双硫腙-氯仿溶液必须是翠绿色，若为黄色、蓝色、蓝绿色不得应用。

（3）氯仿必须纯净，否则会影响双硫腙。氯仿中有氧化物存在，可用20%亚硫酸钠液洗涤两次，进行重蒸馏后才可使用。

（4）以此法测定空气中的汞时，单色法较为灵敏；混色法虽较单色法简单，但此法对双硫腙-氯仿液浓度要求比较严格，不得过浓，一般透光率标定在70%左右，故汞浓度较高时测定有一定困难。

（5）酸度对汞测定有一定影响，以酸度为1.0～1.8N的硫酸液中较好，标准曲线较稳定，重显性较好。

（6）玻璃仪器能吸收一定量的汞，在配制汞标准液时，应先加一部分一定浓度的酸，后加氯化汞，以减少吸附。

（7）本法灵敏度为0.5微克／100毫升。

（三）冷原子吸收法

1.方法原理　汞被酸性高锰酸钾溶液氧化成汞离子，汞离子再被氯化亚锡还原成原子态汞，然后通过载气将汞从溶液中吹出，利用汞蒸气对波长253.7毫微米的吸收作用进行定量。

本法灵敏度为5×10^{-9}克（1%吸收）。

2.所需仪器　大型气泡吸收管；采样器（流量范围0～1升/分）；空气压缩机或空气钢瓶；净化管（变色硅胶管和活性炭管）；汞蒸气发生管或小型冲击式吸收管；干燥管（高氯酸镁）；汞蒸气测定仪；记录仪。

3.所需试剂　吸收液：1：19硫酸液和1N高锰酸钾液等体积的混合液；10%盐酸羟胺液；30%氯化亚锡液：称取30克氯化亚锡（$SnCl_2\cdot 2H_2O$）溶于25毫升盐酸中，加水稀至100毫升，然后向溶液中通入净化的压缩空气，以去除本底汞。标准液：准确称取1.3537克二氯化汞，溶于1N硫酸液中，移入1000毫升容量瓶，稀至刻度。此液1毫升＝1毫克汞。临用时稀成1.00＝0.1微克汞的标准液。

4.采样　串联两个各装有10毫升吸收液的大型气泡吸收管，以1升/分流量采气50～100升。

5.分析手续　（1）按图16-1连接好气路系统，使钢瓶空气经过净化管，汞蒸气发生管和干燥管进入仪器。检查气路系统是否漏气，将流量控制在1升/分，待仪器稳定后，转动两个三通活塞，使空气经旁路进入仪器，准备下一步标准管和样品管的测定。

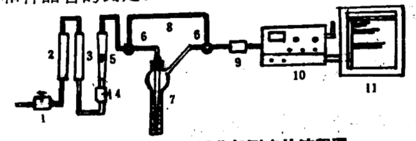


图16-1　汞蒸气测定的流程图

1—稳流伐；2—干燥管（变色硅胶）；3—过滤管（活性炭）；4—流量调节器；5—流量计；6—三通活塞；7—汞蒸气发生器；8—旁路；9—干燥管（高氯酸镁）；10—汞蒸气测定仪；11—记汞器

（2）绘制标准曲线，按表16-2制备标准管

表16-2　　汞标准液管列的配制

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
标准液（毫升）	0	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00	1.50	2.00
吸收液（毫升）	10.0	9.9	9.8	9.6	9.2	9.0	8.5	8.0
汞含量（微克）	0	0.01	0.02	0.04	0.08	0.10	0.15	0.20

各管分别放在汞蒸气发生管中进行操作。每个标准管经摇匀后，放置10分钟，滴入10%盐酸羟胺液，以除去剩余的高锰酸钾至颜色完全退尽为止。再加入2毫升30%氯化亚锡溶液，迅速转动两个三通活塞，使空气经过汞蒸气发生器，将汞蒸气吹入仪器，测量峰高（应减去空白管毫米）对汞含量（微克）绘制标准曲线。

（3）样品测定　采样后，分别将吸收液全部移入两个汞蒸气发生管中，用少量吸收液洗净吸收管，合并使总体积各为10毫升，同时做试剂空白管。按绘制标准曲线的操作步骤，测定峰高、查标准曲线，得汞的含量（微克）。

6.计算

$$Hg = \frac{a+b}{V_0} \quad (毫克/米^3)$$

式中　a——第一个吸收管中汞含量（微克）；

b——第二个吸收管中汞含量（微克）；

V_0——换算成标准状况下的采样体积（升）。

7.注意事项　（1）仪器室应防止汞的污染；（2）吸

收管在采样前须用稀盐酸浸泡，再用水洗净，检查无汞后，方可使用；（3）因橡皮管对汞有吸附作用，故须用聚乙烯管连接为宜。

（四）空气中氯化乙基汞的测定（沉淀比色法）

氯化乙基汞C_2H_5HgCl为白色有光泽的叶片状晶体，商名西力生。由于其熔点（192.5℃）较低，故可升华产生蒸气，在厂房车间的空气中呈灰尘和蒸气状态存在。

1.方法原理　氯化乙基汞被碘破坏，生成碘化汞，当还原剂存在时可与氯化铜作用生成带红色的沉淀($CuI \cdot HgI_2$)。按沉淀颜色的深浅比色测定氯化乙基汞的含量。主要反应为：

$$C_2H_5HgCl + I_2 = C_2H_5Cl + HgI_2$$

本法的灵敏度为0.1微克/2毫升。

2.试剂与仪器

0.1N碘液：称取12.7克的升华碘和30克碘化钾，加水溶解稀至1升，置棕色瓶中避光保存。

吸收液：将0.1N碘液用水稀释10倍。

7%氯化铜溶液：称取7克氯化铜$CuCl_2 \cdot 2H_2O$溶于水中，加水至100毫升。

2.5N亚硫酸钠溶液：31.5克本品($Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$)或15.8克无水亚硫酸钠溶于100毫升水中；

混合液：在100毫升锥瓶中加入10毫升7%氯化铜和35毫升2.5N亚硫酸钠溶液，摇振至沉淀溶解。必要时将溶液迅速过滤，得澄清液。此液应临时配制。

标准溶液：称取0.1354克重结晶氯化汞$HgCl_2$，先用少

量吸收液溶解，再用吸收液稀释至 1 升，为贮备液，1 毫升∽0.1毫克汞；取此液 1 毫升，用吸收液稀至100毫升，则 1 毫升∽ 1 微克汞。

仪器：大型气泡吸收管；抽气瓶，5 升；离心管或圆底小试管，100毫升，要求管的直径和颜色一致。

3.采样　串联 3 个各装有 4 毫升吸收液的大型气泡吸收管，以0.5升/分的速度抽取30～40升空气。

4.分析手续　从每个吸收管中各取出 2 毫升样品置离心管中，同时配制标准管（表16-3）。

表16-3　　标准管的配制

管　号	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
标准液（毫升）	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
吸收液（毫升）	2.00	1.90	1.80	1.70	1.60	1.50	1.40	1.30	1.20	1.10	1.00
汞含量（微克）	0	0.1	0.2	0.30	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0

有时由于抽样过程中吸收液中碘挥发，样品管的颜色反而比空白管浅，对此可在样品管中补加几滴0.1N碘液，使与空白管的颜色相同。

向全部样品管及标准管中各加1.5毫升混合液，摇振后，静置15分钟，然后按沉淀的颜色定量。空白管内的沉淀应为白色。

5.计算

$$X=\frac{1.32\times 2(C_1+C_2+C_3)}{V_0}\ (毫克/米^3)$$

式中　X——空气中氯化乙基汞的浓度（毫克/米^3）；

C_1、C_2、C_3——分别为第一、第二、第三个吸收管所取样品中汞含量（微克）；

1.32——汞换算成氯化乙基汞的系数；

V_0——换算成标准状况下的采样体积（升）。

6.讨论　碘化汞与氯化铜作用生成带红色的沉淀，这种沉淀生成在碘化亚铜的白色沉淀上，故为白色沉淀与红色沉淀的混合色比色。

二、水及废水中汞的测定

（一）水中总汞的测定（溶液消化法）

取水样20～200毫升，加入1～10毫升浓硫酸、高锰酸钾0.1～1克，接上回流冷凝器加热，如高锰酸钾紫色消失，则将其冷却后，补加高锰酸钾适量，重复一次操作，直到加热30分钟后高锰酸钾的紫色不消失为止。然后滴加过氧化氢除去过量的高锰酸钾及消化过程中的二氧化锰，定容到100毫升。

1.双硫腙混色法

（1）方法要点　水样用溶液消化法消解，在EDTA、柠檬酸铵等络合剂和亚硫酸钠还原剂存在下，于pH＝3～5时Hg^{2+}与双硫腙生成易被四氯化碳萃取的橙红色酮式盐而进行比色测定。

（2）试剂

①柠檬酸铵－EDTA＝钠盐络合剂：称80克柠檬酸铵溶

于350毫升水中，用氨水调pH＝5～6，移入分液漏斗中，加20毫升0.1％双硫腙-四氯化碳、振荡以除去重金属，弃去有机相，直至萃取双硫腙颜色不变为止，然后四氯化碳反萃取，直至四氯化碳为无色。加40克氢氧化钾，待溶后，加60克EDAT。

②醋酸钠-醋酸缓冲液（pH＝4.7） 称204克醋酸钠溶于200毫升水中，加87毫升冰醋酸，再定容至500毫升，用双硫腙-四氯化碳提纯。

③20％亚硫酸钠溶液 称100克亚硫酸钠溶于500毫升水中，用双硫腙-四氯化碳提纯。

④双硫腙-四氯化碳溶液 称0.06克双硫腙溶于50毫升四氯化碳，移入250毫升分液漏斗中，加水50毫升，20％氢氧化钠溶液5毫升，用力振荡3分钟，静置分层后，弃去有机相（反复萃取2次），往水相中加1＋1盐酸至呈酸性，加四氯化碳50毫升，用力振荡3分钟，待分层后，收集有机相于500毫升棕色容量瓶中，反复萃取2次，直至水相为无色透明，用四氯化碳定容至刻度，摇匀，严密保存。

0.002％双硫腙-四氯化碳工作液（现用现配）。

⑤50％氢氧化钠溶液。

⑥酚酞 0.1％无水乙醇溶液。

⑦汞标准液 称取1.0000克纯汞于50毫升硝酸中，微热溶解后，加入5克硝酸钾，移入1升容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀，即得到1000微克／毫升汞标准液。然后稀至100微克/毫升、10微克/毫升、1微克/毫升汞标准液。

⑧四氯化碳 先配成0.0002％Dz-CCl_4溶液，若有退色、变黄等现象，应在分液漏斗中加亚硫酸钠溶液，充分振

荡，消除其中的氧化性物质，然后用无水氯化钙吸去其中的水分，过滤备用。

（3）分析手续　视含汞量而定，吸取巳消解的水样2～10毫升于25毫升比色管中，加络合剂2毫升，酚酞1滴，小心用氢氧化钠中和至红色，再用1＋1盐酸中和至无色，并过量1滴，加亚硫酸钠溶液1毫升，缓冲液2毫升，摇匀，加0.002%$Dz-CCl_4$ 2毫升，振荡100次，与标准色阶进行比色。

标准色阶配制：

汞，微克

0，0.25，0.50，0.80，1.00，1.50，2.0，2.5，3.0，3.5，4.0，4.5，5.0，6.0，7.0，8.0，9.0

加0.002% $Dz-CCl_4$ 2毫升　补加0.002% $Dz-CCl_4$ 2毫升　补加0.01% $Dz-CCl_4$ 1毫升

向标准色阶管中依次加入上述汞标准液，1毫升1＋1盐酸，以下同分析手续。

计算：

$$Hg = \frac{r \times \frac{V_1}{V_2}}{V_0} \times 1000 \text{（微克／升）}$$

式中

r——比色时的微克数；

V_0——取水样的毫升数；

V_1——消化后试样总毫升数；

V_2——比色时分取毫升数。

2.冷原子吸收法

（1）方法要点　水样经溶液消化法消解后，在酸性溶

液中，以二氯化锡将Hg^{2+}离子还原成元素汞而随载气导入吸收池，对于汞灯发射的2537A°辐射线进行共振吸收，测其吸光度即可定量测定汞。

（2）试剂与仪器

①二氯化锡：30%的含盐酸10%溶液。

②10%盐酸羟胺溶液。

③汞标准液：1微克／毫升、0.1微克／毫升。

④F_{732}型测汞仪或其它型号测汞仪。

（3）分析手续　吸取消化后的消解试样1～10毫升于翻泡瓶中（不足10毫升的用水补足），滴加盐酸羟胺溶液至高锰酸钾紫色退去，加二氯化锡溶液2毫升，立即塞紧瓶塞，用测汞仪进行测定并读数，在标准曲线上查出结果。

标准曲线绘制：吸取0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10……微克汞标准液于翻泡瓶内，加1＋1盐酸2毫升，用水补足10毫升，加二氯化锡溶液2毫升，在测汞仪上测出最大消光值，对应汞含量作图，即得标准曲线。

（二）水中有机汞和无机汞的测定（巯基棉富集-冷原子吸收法）

1. 方法原理　巯基化合物对汞有强的结合能力，将巯基联在某些纤维上，控制一定的条件，就可实现对各种形态的有机汞和无机汞的定量吸附，但有机汞中的汞原子与碳原子直接相联，且分子较大，故巯基棉对它们的吸附能力不如对无机汞的吸附能力强，同时所吸附的有机汞比无机汞容易洗脱。因此，只要选择适当的吸附条件和不同的洗脱条件，就能实现有机汞和无机汞的有效分离和测定。

2.所需仪器与试剂

F-732 型测汞仪（如图16-2所示）；

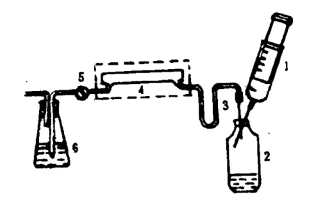


图16-2 测定装置示意图

1—20毫升注射器； 2—100毫升汞还原瓶；. 3—U型小玻管；
4—F-732型测汞仪的吸收管； 5—三通活塞； 6—高锰酸钾吸收瓶

100毫升还原瓶：配有气密性好的橡皮内塞和塑料螺旋外盖（中央钻有ϕ5毫米圆孔）的细口派莱斯玻璃瓶。

医用注射器（20、100毫升）及8号注射针头。

巯基棉管：内径6～8毫米，长100毫米，一端拉细的玻璃管，每次装入0.1克左右的巯基棉。

氯化甲基汞、氯化乙基汞、氯化苯基汞、氯化汞、硝酸亚汞标准液均配成100PPm，每次使用前再逐级稀释至0.1PPm。

巯基棉的制作：取50毫升分析纯硫代乙醇酸、35毫升乙酸酐、10毫升36%乙酸、0.15毫升浓硫酸、5毫升蒸馏水，混匀后，放入15克脱脂棉浸泡完全，在37～38℃烘箱中放置4天后，用蒸馏水冲洗至中性，挤掉水分后摊于瓷盘上，再于37～38℃下凉干，成品放干燥器中保存。

洗脱剂：用超纯盐酸配成2N盐酸洗脱剂和6N盐酸的饱和氯化钠洗脱剂。

3.分析手续

（1）吸附富集　向分液漏斗内加入适量水样，用1N盐酸调至PH=3，加入0.5毫升1%硫酸铜溶液，混匀，放置片刻，将巯基棉连在分液漏斗的下端，控制水样以10毫升/分的流速通过巯基棉，待水样流完后，用蒸馏水冲洗分液漏斗壁，取下巯基棉管，用玻璃棒挤压，并用洗耳球用力吹扫。

（2）洗脱分离　将巯基棉管放在汞还原瓶上，再将3毫升2N盐酸溶液分三次加入，洗脱巯基棉所吸附的有机汞。每次自然缓慢流下后，再用洗耳球用力吹扫。然后将巯基棉管移到另一还原瓶上，再用3毫升以氯化钠饱和的6N盐酸溶液，分三次加入，洗脱巯基棉所吸附的无机汞，每次均用洗耳球吹洗。

（3）分别测定　向2N盐酸洗脱液的还原瓶中依次加入3毫升水、1毫升0.5%硫酸镉溶液、3毫升5N氢氧化钠溶液后，迅速加入1毫升10%氯化亚锡溶液，加盖密封，在振荡器上振荡3分钟，用注水推气法在F-732型测汞仪上测定其吸光度，并从标准工作曲线中计算出有机汞的含量。向6N盐酸-氯化钠洗脱液的还原瓶中加入7毫升水，迅速加入1毫升10%氯化亚锡溶液，加盖密封，在振荡器上振荡3分钟，用注水推气法在F-732型测汞仪上测定其吸光度，并从标准工作曲线中计算出无机汞含量。

（三）水及废水中甲基汞的测定

1.方法原理　以半胱氨酸吸收粉装成的吸附柱，是把萃

取法与还原法结合起来进行的。即将分离出的苯萃取液流经吸附柱，使苯相里的甲基汞转入固相形成半胱氨酸甲基汞。因二价锡离子在含有氯离子的酸性溶液中，只能还原二价无机汞，故再将固相粉剂用硫酸溶解于汞蒸气发生器中，并加入氯化亚锡溶液通气驱除少量苯和无机汞，然后加入碱液通气输入测汞仪便可测定甲基汞。

2.试剂与装置

甲基汞标准液：氯化甲基汞（CH_3HgCl）溶于1＋1乙醇水溶液中，浓度为1毫克/毫升，存于冰箱中备用；

半胱氨酸吸收粉：将DL-半胱氨酸、焦磷酸钠、无水醋酸钠按3:4:10混合组成，装入棕色瓶密闭冷藏备用；

氯化亚锡-氯化镉混合液：10克氯化亚锡和2克氯化镉加10毫升浓盐酸和10毫升水摇溶；

5％氯化铜溶液；

45％氢氧化钠溶液；

1＋1硫酸的1％氯化钠溶液；

苯：氯化钠；浓盐酸。

吸附装置示于图16－3。

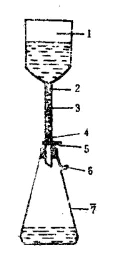


图16-3 吸附柱装置图

1—盛苯部分40×60毫米；
2—玻璃管柱6×60毫米；
3—固相（吸收粉0.5克）；
4—脱脂棉； 5—活塞；
6—接水喷射抽气泵；
7—吸滤瓶

3.分析手续

（1）工作曲线　取250毫升分液漏斗7克，分别加入水55、54.5、54、53、52、51、50毫升，各加入氯化铜溶液2毫升、浓盐酸5毫升、氯化钠10克摇溶，再分别加入0.1微克/毫升氯化甲基汞标准液，使含0.0、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50微克。然后各加入70毫升苯，剧烈振荡5～10分钟，静置分层，弃去水层后从上口将苯液倾注入吸收柱(切勿使水珠入柱），以每分钟约2毫升的流速流过管柱，流干后关闭活塞，立即加入1％氯化钠溶液4毫升、1＋1硫酸2毫升，并用滴管吸吹使粉剂全部溶入汞蒸气发生器中。

（2）测定　按一般测定系统装置，吹气5～15分钟后，加入氯化亚锡-氯化镉混合液0.25毫升，在测汞仪上测试，若读数高应继续吹气，直至读数接近或等于零，然后调节流速为0.5升/分，加入45％氢氧化钠4毫升，迅速盖严，测记最高读数。样品经处理后，按上法进行测定。

（四）气相色谱仪和测汞仪联机测定有机汞

1.方法原理　水样经装有巯基棉吸附柱吸附，用盐酸淋洗，再苯萃取，而后注入1～10微升苯溶液到色谱柱进行分离，用JD-502型测汞仪进行测定。

2.试剂与装置

氯化甲基汞苯标准液：含汞0.02毫克/毫升；

氯化甲基汞水溶液：含汞0.02毫克/毫升；

巯基棉：含3.4％SH基。

100型层析仪与JD-502型测汞仪联机，色谱柱出口与测汞仪吸收池入口直接连接（图16-4）。

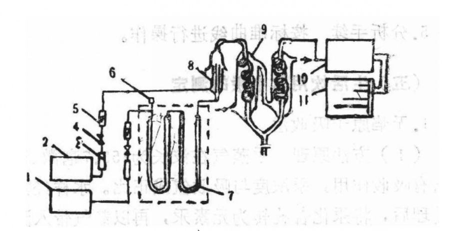


图16-4 气相色谱仪与测汞仪联机示意图

1—氢气发生器；2—空压机；3—净化器（内装碘化活性炭吸附剂等）；4—稳压伐；5—转子流量计；6—进样器气化室；7—色谱柱；8—燃烧室；9—冷凝器；10—测汞仪；11—记录仪

3.色谱最佳条件

（1）色谱柱：直径3毫米，长1米不锈钢U型管柱两支串联，内装4.5克GDX-102型高分子微球固定相（40～60目）

（2）柱温182℃；

（3）气化室温度250℃；

（4）载气为氢气，流速100毫升/分。

4.工作曲线 取1000毫升不含有机汞的水，用盐酸调至pH＝3～4，加入氯化甲基汞水溶液，配得每升水中含有0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0微克汞，分别通过装有0.1克巯基棉的吸附柱，流速25～30毫升/分，而后用3毫升2N盐酸淋洗，再用1毫升苯进行萃取，取10微升苯层注入色谱柱，按最佳条件测量峰高，以峰高对试样浓度作图，即得工作曲线，在0.04～1微克/升浓度范围内呈线性关系。

5.分析手续 按标准曲线进行操作。

（五）生活饮用水中汞的测定

1.无焰原子吸收法

（1）方法原理 汞蒸气在波长为253.7毫微米的紫外区具有吸收作用，汞浓度与吸收值成正比。水样经消解、还原处理后，将汞化合物转为元素汞，再以载气带入测定仪测定吸收值。

本法最低检出量为0.025微克，若用25毫升水样测定，则最低检出浓度为0.001毫克/升。

（2）仪器与试剂

100毫升三角瓶；50毫升容量瓶；测汞装置示于图16-5。

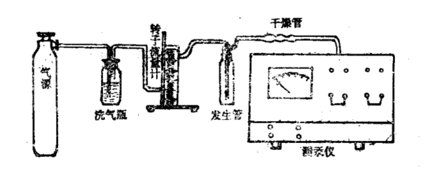


图16-5 测汞装置示意图

所用玻璃器皿均须以1＋1硝酸液浸泡过夜，并用蒸馏水冲洗干净。

无汞蒸馏水：将普通蒸馏水通过阳离子交换树脂柱，贮于聚乙烯瓶中。

浓硫酸：优级纯。

5%高锰酸钾溶液：称取5克优级纯高锰酸钾溶于蒸馏

水中，稀至100毫升。

20%盐酸羟胺溶液：称取20克盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)，溶于蒸馏水中，稀至100毫升，以2.5升/分的流量通氮气或干净空气30分钟。

10%氯化亚锡溶液：称取10克氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)溶于10毫升浓盐酸中，加水稀至100毫升，以2.5升/分的流量通氮气或干净空气30分钟，加几粒金属锡密塞保存。

汞标准贮备液：称取0.1354克氯化汞（$HgCl_2$）溶于含有0.05%重铬酸钾的5＋95硝酸溶液中，稀至1000毫升，此液1毫升≈100.0微克汞。

汞标准溶液：临用前吸取汞标准贮备液10.0毫升于100毫升容量瓶中，加含有0.05%重铬酸钾的5＋95硝酸液至刻度，此液1.00毫升≈10.0微克汞。再将此液用含有0.05%重铬酸钾的5＋95硝酸液稀成1.00毫升≈0.05微克汞的标准液。

（3）分析手续　①于100毫升三角瓶中加入2毫升5%的高锰酸钾溶液及50.0毫升水样。②另取100毫升三角瓶7个，各加2毫升5%高锰酸钾溶液，然后分别加入汞标准液0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00及5.00毫升，各加蒸馏水至50毫升。③向水样瓶及标准瓶中各加2毫升浓硫酸，混合均匀，置电炉上加热，煮沸5分钟，取下放冷。④逐滴加入20%盐酸羟胺溶液到高锰酸钾紫色退尽，移入50毫升容量瓶中以水冲至刻度。⑤按仪器说明书调整好测汞仪。将样品及标准逐个吸取25.0毫升于汞蒸气发生管中。加入2毫升10%氯化亚锡溶液，迅速塞紧瓶塞。开动仪器，此时汞蒸气被送入吸收池，待指针至最高读数时，记录吸收值。

（4）计算。

$$\text{汞含量}=\frac{\text{相当于标准的微克数}}{\text{最初水样体积毫升数}} \quad \text{(毫克/升)}$$

2.双硫腙比色法

（1）方法要点　在酸性溶液中，汞与双硫腙生成橙色络合物，用有机溶剂提取，再用碱液洗去过量的双硫腙，比色定量。

水样中加入高锰酸钾和硫酸并加热，可将水中有机汞和低价汞氧化成高价汞，且能消除有机物的干扰。

铜、金、银、铂、钯等金属离子在酸性溶液中同样可被双硫腙溶液提取。但提高溶液酸度和碱性洗液浓度，并在碱性洗液中加入EDTA二钠盐后，1000微克铜、20微克银、10微克金和5微克铂对汞的测定均无干扰。而铂在一般水中很少存在。

本法的最低检出量为0.25微克汞。若取250毫升水样测定，则最低检出浓度为0.001毫克/升。

（2）仪器与试剂　本法所用玻璃仪器，包括试剂瓶和水样瓶均须以1＋1硝酸溶液浸泡过液，再用蒸馏水冲洗洁净。

500毫升具塞三角瓶和分液漏斗；

125毫升分液漏斗；

10毫升具塞比色管；

分光光度计；

本法所用蒸馏水必须不含汞、铜等离子。

5％高锰酸钾溶液：称取5克优级纯高锰酸钾，溶于蒸

馏水稀至100毫升；

浓硫酸：优级纯；

20%盐酸羟胺溶液：称取20克盐酸羟胺溶于蒸馏水，稀至100毫升。每次用5毫升0.01%双硫腙氯仿溶液提取，到双硫腙溶液不变颜色为止，最后用氯仿洗二次；

20%亚硫酸钠溶液：称取20克亚硫酸钠（$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$），溶于蒸馏水稀至100毫升；

碱性洗液：将500毫升0.5NNaOH溶液与500毫升浓氨水混合，加入10克EDTA＝钠盐混匀；

0.1%双硫腙氯仿溶液：称取100毫克纯净的双硫腙，溶于100毫升氯仿中，贮于棕色瓶置冰箱内保存；

如双硫腙不纯可按附录五方法提纯。

40%透光率的双硫腙氯仿溶液：临用前将0.1%双硫腙氯仿溶液用氯仿稀至透光率为40%（500毫微米波长、1厘米比色杯）；

汞标准溶液：称取0.1354克氯化汞，溶于5＋95硝酸溶液中，稀至1000毫升，此液1.00毫升≈100.0微克汞。临用前用5＋95硝酸液稀释100倍，使成1.00毫升≈1.00微克汞的标准溶液。

（3）分析手续　①于500毫升具塞三角瓶中加入10毫升5%高锰酸钾溶液（水样中有机物过多可多加5～10毫升），然后250毫升水样。②另取同样三角瓶9个，各先加10毫升5%高锰酸钾溶液，然后分别加入汞标准溶液：0、0.25、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00及10毫升，各加蒸馏水至250毫升。③向水样及标准瓶中各加入20毫升浓硫酸，混匀，置电炉上加热至沸腾。④将溶液冷却至室温。

滴加20%盐酸羟胺溶液，使高锰酸钾褪色。剧烈摇振，开塞，放置30分钟，倾入500毫升分液漏斗⑤各加1毫升20%亚硫酸钠溶液及10毫升40%透光率的双硫腙溶液，剧烈摇振1分钟，静置分层。⑥将双硫腙溶液放入另一列已盛有20毫升碱性洗液如上法洗涤一次，静置分层。⑦将氯仿层用少许脱脂棉过滤到10毫升干燥比色管中，进行比色定量。⑧如采用分光光度计，则用2厘米比色杯，485毫微米波长测定光密度。

（4）计算

$$水中含汞为：Hg = \frac{相当于标准的微克数}{水样体积毫升数} \quad （毫克/升）$$

三、污泥、土壤中汞的测定

（一）污泥、土壤中总汞的测定

称取污泥或土壤1～2克，加入少量铁粉混匀，置于上釉瓷舟中，送入加热管弯曲端附近（如图16-6），然后分别取吸收液（2.5%高锰酸钾加3.6N硫酸溶液）10毫升于吸收管1、2中。调节氮气流量为200毫升/分，用煤气灯或酒精喷灯加热至800℃左右20分钟，取下吸收管，滴加过氧化氢至高锰酸钾的紫色及二氧化锰沉淀消失，移入25毫升容量瓶中，稀至刻度，摇匀，而后可用双硫腙法或冷原子吸收法测定。

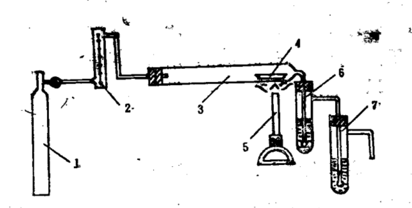


图16-6 加热挥发法装置示意图

1—钢瓶（氮气）；2—流量计；3—加热石英管；4—上釉瓷舟；5—煤气（酒精）喷灯；6—吸收管1；7—吸收管2

（二）污泥、土壤中有机汞的测定

称取20～30克污泥或土壤，加2N盐酸将其完全浸没，再加10毫升苯，放置16～24小时后，振荡3分钟，离心沉降。将苯层转入分液漏斗中，再重复萃取2次，合并苯层。然后在苯的萃取液中加入1%半胱氨酸溶液10毫升，振荡2分钟，把水相转入带磨口塞的离心管中，再萃取1次，合并水相。加6N盐酸10毫升、苯2毫升，振荡2分钟后，离心沉降5分钟，取上层苯液10微升注入色谱柱，按最佳条件*测量峰高，再从工作曲线上查出有机汞含量。

工作曲线：取10毫升不含有机汞的水，用盐酸调pH＝

* 色谱最佳条件为：（1）色谱柱，直径3毫米、长1米不锈铜U型管柱两个串联，内装4.5克GDX-102型高分子微球固定相（40～60目）；（2）柱温182℃；（3）气化室温度250℃；（4）载气为氩气，流速100毫升/分。

3～4，加入氯化甲基汞水溶液，配得每10毫升水中含有0，0.1，0.2，0.4，0.6，0.8，1.0微克汞的氯化甲基汞水溶液，以下操作同试样分析手续，以峰高对氯化甲基汞浓度作图，即得工作曲线，在0.04～1微克浓度范围内呈线性关系。

（三）污泥、土壤中甲基汞的测定

1.方法原理　试样用硫酸铜处理除去硫的干扰并用混合酸硝解后，在10克试样中用50毫升苯一次萃取，用半胱氨酸净化，苯反萃取，最后用带电子捕获的气相色谱仪测定。其反应式为：

$$(RHg)_2S + 2HCl \xrightarrow{NaCl} 2RHgCl + H_2S$$

$$2RHgCl \downarrow C_6H_6; \quad H_2S + Cu^{2+} \rightleftharpoons CuS + 2H^+$$

$$2RHgSR(M) + 2HCl \xrightarrow{NaCl} 2RHgCl + 2(M)RSH$$

$$2RHgCl \downarrow C_6H_6; \quad 2(M)RSH + Cu^{2+} \rightleftharpoons \begin{matrix}(M)RS \\ (M)RS\end{matrix}\!\!>\! Cu\downarrow + 2H^+$$

2.所需试剂

酸性混合液：23克硫酸铜溶于2N盐酸的饱和氯化钠中，稀至1升；

苯；

1%半胱氨酸溶液：1克半胱氨酸和12.5克无水硫酸钠溶于100毫升水中，用苯萃取至苯相中无杂峰；

无水硫酸钠；

6N盐酸；

氯化甲基汞标准液：称取0.1164克氯化甲基汞，用苯溶于100毫升容量瓶中，作为贮备液。再用苯稀至10微克/毫升、0.5微克/毫升、0.1微克/毫升标准工作液。

3.试样处理　试样采集后，放在清洁干燥处自然凉干，碎至一80目。

4.甲基汞的提取和净化　称取10克试样于具塞锥瓶中，加20毫升酸性混合液，摇匀。准确加入50毫升苯，振荡萃取10分钟，静置分层后，用20毫升水洗1～2次，再准确吸取40毫升苯萃取液，加入4毫升1%半胱氨酸溶液，苯取2分钟，静置分层后，准确吸取3毫升半胱氨酸溶液于10毫升离心管中，加入2毫升6N盐酸、5毫升苯、萃取2分钟，分层后，用无水硫酸钠干燥，供作色谱分析用。

5.气相色谱条件

（1）SP2305-F型色谱仪，带^3H钪源电子捕获鉴定器；

（2）色谱柱：内径4毫米，外径6毫米，长2米的螺旋型玻璃柱，内充填预先以5%溴化钾处理、烘干后涂以5%丁二酸二乙二醇酯的60～80目Chromosorb-w担体；

（3）柱温180℃；

（4）鉴定器温度205℃；

（5）汽化室温度210℃；

（6）载气：高纯氮，流量70毫升/分；

（7）氯化甲基汞保留时间：2分30秒，1毫微克标准

甲基汞产生60～90满标。

6.测定手续

（1）仪器稳定后，注入若干次氯化甲基汞标准液，当应答值重现稳定时，再注入不同浓度的标准，核对气相色谱的线性关系。并根据注入试样液前后标准的平均峰高绘制标准曲线。

（2）取试液（微升）注入色谱仪，每一试液至少重复2次，再将两次注入试液峰高平均，在标准曲线上查出对应甲基汞含量。然后再用下列公式计算出样品中的甲基汞含量：

$$G(ppm)=F/V(\text{微升})\times E\times C/D\times A/B\times 1/V_0(\text{克})\times E$$

式中 G——样品甲基汞相对含量；

F——对应甲基汞含量（毫微克）；

V——试液注入色谱仪体积（微升）；

E——用作ECD分析最后苯体积（毫升）；

D——分取半胱氨酸体积（毫升）；

C——加入半胱氨酸体积（毫升）；

B——分取苯体积（毫升）；

A——加入苯体积（毫升）；

V_0——称取样品重（克）。

为了校正操作过程中氯化甲基汞的损失，用样品甲基汞相对含量除以回收率得样品甲基汞含量。

四、生物样品中汞的测定

此处所指生物样品包括肉类、鱼贝类、藻类、蔬菜、水果、人发、血液、尿和粪便等。为压缩篇幅，对重要试样的

分析作单个介绍，对某些生物试样只归类概括其方法的关键处，不一一列出。

（一）总汞量的测定

1.硫酸-硝酸硝化法　称取试样10～15克于分解烧瓶中，加硒粉0.2克、小玻璃珠数颗、水20毫升和硝酸40毫升，装上冷凝器，通冷水加热1小时。冷至室温后，加硫酸硝酸（1＋1）40毫升，继续加热2小时，过滤，水洗沉淀数次，滤液用氨水将酸度中和至1N左右，加20%盐酸羟胺溶液5毫升，摇匀，即得试样溶液。

2.硫酸硝酸和高锰酸钾消化法　称取试样5～10克放入分解瓶中，加10毫升水和20毫升硝酸，再缓慢加入20毫升硫酸，装上回流冷凝器。加热至不产生二氧化氮时为止，必要时可重复添加硝酸，至分解溶液呈现淡黄色透明，冷后加50毫升水和10毫升10%脲素溶液。加热10分钟，冷后，每次加1克高锰酸钾，直到溶液呈现紫红色后，再煮沸20分钟。将上述操作重复3次，冷后滴加20%盐酸羟胺溶液至无色透明。随后加10毫升10%脲素溶液，再煮沸10分钟，如含有油脂时，用正已烷萃取将其除去，加几滴甲基橙指示剂，然后用浓氨水中和，即为试样溶液。

3.分析手续　用双硫腙法或冷原子吸收法即可。

（二）甲基汞的测定

1.仪器与试剂

气相色谱仪：带电子捕获器（^{63}Ni或^{3}H）；

色谱柱：1～2米长，2～4毫米内径的硬质玻璃柱

管，铬酸浸泡，冲净，烘干后填充涂以7～10%PEG20M或涂以5%DEGS的Chromosorbw（80～100目，酸洗冲至中性后浸泡在5%氯化钠溶液）。上海试剂厂101或102担体可用，但办应酸洗及氯化钠处理；

匀浆器或研磨器；

振荡器；

氯化甲基汞标准液：1毫克/毫升、1微克/毫升、0.1微克/毫升苯溶液；

苯；

浓盐酸：用苯萃取后，苯相色谱图不含干扰氯化甲基汞的杂峰；

DL-半胱氨酸缓冲液：取1.00克DL-半胱氨酸盐酸盐，0.775克乙酸钠和12.5克无水硫酸钠溶于水并定容至100毫升，用等体积苯萃取后，萃相相应不含干扰色谱峰，置于棕色瓶中，存于冰箱，每三次需重配。

2.样品提取和净化

（1）鱼贝类等生物样品 取1～5克试样，以5毫升水定量转入匀浆器，研磨成均匀浆液，再用水将浆液定量转入到萃取离心管，加水至15毫升刻度处，加4毫升浓盐酸和1毫升5%氯化汞溶液、5克氯化纳、1克钼酸，摇匀后放置5分钟。然后精确加入20毫升苯，盖紧塞子后在振荡器上激烈苯取5分钟，离心分层后，尽可能完全地将上部澄清苯层用吸管转移到50毫升锥瓶。加入10毫升1：20的盐酸，稍加振荡后吸除底部水层，再加10毫升水洗苯层一次。

净化时，从上述洗净苯层中精确吸取15毫升放入50毫升分液漏斗，精确加入3毫升半胱氨酸缓冲液，激烈振荡2分

钟，静置分层后，吸除苯层弃去。加入少量（3～5毫升）干净苯于保留的半胱氨酸水相层，稍加振荡后，待两相澄清。若加半胱氨酸溶液振荡后，萃取液乳化不易分层，则应离心分层。将所取得的1毫升半胱氨酸甲基汞复合物溶液放入10毫升具塞离心管，加1毫升6N盐酸，用3毫升苯萃取两次（2＋1）。若不易分层应离心分层，合并全部苯层存放于已加好少量烘干的无水硫酸钠的具塞5毫升玻璃管中，备作色谱分析用。

上述样品的制备至少应作两个平行，同时应至少做两个加入已知浓度标准物的对照样品，以作回收率试验。作回收率试验的两份样品应在匀浆过程中加入已知两种不同浓度（高的1毫微克/毫升、低的0.2毫微克/毫升）的氯化甲基汞-乙醇溶液，使与样品充分混匀，然后按上述步骤往下平行操作。

（2）毛发、谷物等干坚试样　取定量的已粉碎干试样（－30～40目），同鱼贝类样品一样，与各项试剂一起加入萃取离心管，管中加入3～4粒直径1～1.5厘米的硬质玻璃珠，在振荡器上激烈振荡30分钟至1小时，然后离心分离，往下同上述操作。

3.气相色谱操作　将色谱柱在下列条件下稳定数小时，色谱柱温度180℃，载气（N_2）流量40～80毫升/分，检测器温度280℃（^{63}Ni），190～200℃（^{3}H），注入口温度200℃。

连接记录仪观察检测器基流变化，待基流上升到2－2×$10^{-9}$$A^0$范围，基线平稳后，以系列浓度标准液作注样试验（先做浓的，100、10、1毫微克/微升），同时调节衰减

旋钮，逐渐降低浓度（进样量）和提高灵敏度至1.0毫微克氯化甲基汞出现接近满标记录峰。

绘制系列浓度标准液CH_3HgCl峰面积（峰高×半宽）对样品量的标准曲线图，标准曲线图应常校准。重复二次进样1～10微升，记下峰面积平均数，由标准曲线求得CH_3HgCl含量，按下式计算其浓度：

$$CH_3HgCl = \frac{VX}{abg} \quad (微克/克)$$

式中 a——第一次萃取用苯的分数；

b——取用半胱氨酸水溶液分数；

V——最后萃取加入苯的体积（毫升）；

g——取作分析样品量（克）；

X——由标准曲线算出的CH_3HgCl量(微克/毫升)。

（三）尿中汞含量的测定

1.无焰原子吸收法直接测定尿汞

（1）方法原理　在碱性介质中，因sn^{2+}的还原势显著增加，不必将样品消化，就可将与巯基结合的汞还原为元素汞。而后用定量空气将其吹出，从仪表峰高读数查得标准曲线上相对应的尿汞值。

（2）仪器与装置　使用590型汞蒸气测定仪（汞线波长为2537A°），其装置示于图16－7。

（3）所需试剂　碱性氯化亚锡溶液：称取2克$SnCl_2$，用30%NaOH溶解和稀释到100毫升，此液可保存一周；

汞标准贮备液：称取0.1354克氯化汞，用0.25NH_2SO_4

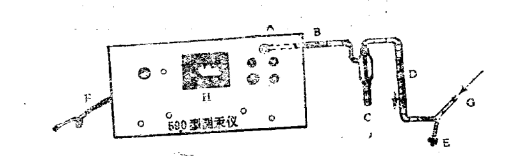


图16-7　无焰原子吸收法测定汞装置示意图

A—为仪器后面气样人口及连接；B—装脱脂棉的玻璃管；C—装样品用小波氏吸收器；D—转子流量计（流量范围0～5升/分）；E—三通管，调节流量；F—电源，接稳压器输出端；G—接真空泵气流出口；H—微安表

溶解和稀释到100毫升，此液1毫升≈1.0毫克汞；

汞的标准操作液：①吸取5.0毫升汞的标准贮备液，用蒸馏水稀至250毫升，此液含汞20微克/毫升；②吸取5.0毫升浓度为20微克/毫升的汞的标准操作液，用水稀至100毫升，此液含汞1.0微克/毫升。

（4）分析手续　预先调好仪器和空气流量，在小波氏吸收管中加0.01毫升辛醇（可用小波氏吸收管的毛细管尖吸取微量），加0.10～1.0毫升尿样后注入蒸馏水至1.8毫升，最后加0.2毫升碱性$SnCl_2$溶液，立即按图16-7连接，以流量为2升/分的速度通入空气，同时观察微安表指针转动的最大值（即峰高读数h，单位为10微克/米^3，以下同）。

用含汞1.0微克/毫升的汞的标准操作溶液代尿，如上步骤作标准曲线（表16-4和图16-8）。

表16-4　　　　**标准曲线数据**

加入汞n×1.0微克	加蒸馏水(1.8−n)毫升	峰高读数h（10微克/米³）
0*	1.80	0.5
0.025	1.77	7
0.05	1.75	15
0.075	1.72	21
0.10	1.70	28
0.125	1.67	36
0.150	1.65	43
0.175	1.62	50
0.200	1.60	58

*标准曲线“0”管，相当于试剂空白值

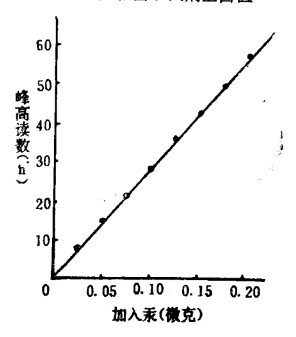


图16-8　汞标准曲线

（5）计算　如取尿量（由含汞量高低而定）为V（毫升），从测得的峰高读数查标准曲线得到的含汞量为W（微克），那么尿汞值（微克/毫升或毫克/毫升）为W/V。

（6）说明　①由于尽可能减少了元素汞进入仪器比色管道前经过的附加管道空间，此法稳定性高，灵敏度可高达10^{-9}克汞，回收率为94～108%。②尿液无需消化，测定快速，每个样品（不包括仪器预热时间）仅需2～3分钟。③峰高在通空气后10～20秒后出现，所需时间和流量成反比，一般在峰值出现后半分钟，表针即回到零点，对含汞极高的样品，须在通空气几分钟后才回到零点（含汞高的样品应稀释后再作）。④流量不宜过大，以防飞溅的液滴带入比色管道，可以用少量脱脂棉防止之，棉花对结果无影响，使用几天后应更新。⑤每次实验后必须用5%（V/V）硫酸或稀硝酸浸洗小波氏吸收管，以除去附着在内壁上的还原物质（可能是SnO），以避免汞在测定前过早还原而挥发损失，玻璃壁上的SnO_2可用浓盐酸洗去，二巯基丙磺酸钠不影响测定。

本法为一快速、灵敏、简易、稳定准确的测定方法，特别在大量体检中应用很方便。

2.双硫腙冷消化光电比色法

（1）方法原理　尿液中有机汞经硫酸及高猛酸钾氧化破坏后，变为汞离子，在酸性溶液中汞离子与双硫腙结合成橙色络合物，依显色深浅而比色定量。

（2）试剂与仪器

硫酸：分析纯；

6%高锰酸钾溶液；

20%盐酸羟胺溶液；

10%亚硫酸钠溶液（需加温助溶）；

0.6N氢氧化钠溶液；

双硫腙应用液：临用前用氯仿稀释精制好的双硫腙贮备液（双硫腙精制法见附录三）至其透光率为42%(490毫微米波长，绿色滤光板）；

汞标准液：①贮存液：精确称取0.1354克氯化汞，放入1000毫升容量瓶中，加0.5N盐酸500毫升，用水稀至1000毫升，此液1.0毫升≈0.1毫克汞；②应用液：取贮存液10毫升放入100毫升容量瓶中，用水稀至刻度；此液1.0毫升≈0.01毫克汞；

250毫升分液漏斗和锥瓶；

100毫升酸式滴定管；

581-G型光电比色计或72型分光光度计；

恒温箱。

（3）分析手续 ①量取尿液50毫升，置于锥形瓶中加浓硫酸5毫升、6%高锰酸钾液30毫升，混匀后，瓶口用小烧杯覆盖，放入37～40℃恒温箱中置过夜（亦可在室温下摸索消化条件），最好经常摇振，消化完全的标志以上清液透明为准。②取上述消化液，滴加20%盐酸羟胺液，直至剩余的高锰酸钾和二氧化锰沉淀退至无色，再多加0.5毫升(共约7毫升左右），放置半小时左右，让氯析出。③上述透明液转入分液漏斗中，加10%亚硫酸钠液1毫升，剧烈摇振，充分混匀。④准确分入双硫腙应用液10毫升，摇振150次左右，静置分层，氯仿层放入试管中。⑤弃去分液漏斗中的水溶液，用蒸馏水冲洗，然后将试管中萃取液再倒入分液漏斗中，加0.6N氢氧化钠液30毫升，摇振数十次，静置分层，用脱脂

棉塞于分液漏斗的下端，氯仿层滤入比色杯中，以490毫微米波长（蓝、绿色滤光板）进行比色定量。⑥与样品同时作一标准和空白对照，此处所谓标准是指以蒸馏水50毫升代替尿液，并加入含有0.01毫克汞的标准液；空白只加50毫升蒸馏水代替尿液，两者在消化和提取等步骤同尿样测定。

（4）计算

$$尿汞含量=\frac{样品读数-空白读数}{标准读数-空白读数}\times 0.01\times \frac{1000}{50}(毫克/升)$$

（5）说明　①本法回收率81～110%，灵敏度0.5微克/50毫升，平行性能尚好，正常值上限0.05毫克/升（95%范围）。②加亚硫酸钠一定要充分摇振均匀。③结果计算亦可用样品读数减去空白读数，从标准曲线查得相应尿汞值。标准曲线的绘制同一般方法。

（四）血中汞的测定

1.方法原理　用含有溴化钾的酸性溶液，以双硫腙将汞与铜分离，此时汞存在于水溶液中，再用双硫腙氯仿溶液提取，而后比色定量。

2.所需试剂

1/4N盐酸；

20%盐酸羟胺水溶液：为去除溶液中有反应的微量金属，必须用此液的1/10容积的0.01%双硫腙氯仿溶液提取除去；

40%溴化钾溶液：于1升水溶液中用1～2滴6N氢氧化钠调至碱性，以双硫腙氯仿溶液提取重金属，调节至酸性，用氯仿除去水溶液内的残余物质后，又以氢氧化钠调至碱性，

贮存备用；

缓冲溶液：取150克磷酸氢二钠和38克碳酸钾溶于1000毫升水中，用双硫腙氯仿溶液除去重金属，残留之双硫腙用氯仿洗去，备用；

双硫腙氯仿溶液：取5.5毫克双硫溶液于1000毫升新蒸馏的氯仿中，为保存起见，可加1%无水酒精；

汞标准液：制备法同尿汞测定中双硫腙冷消化光电比色法，1毫升≈0.01毫克汞。

3.分析手续

（1）取5～25克（或毫升）样品（血液、尿液或组织），约含10～100微克汞，放入分解用的蒸馏瓶中，徐徐加入30毫升硫酸硝酸混合液（1∶1），小心加热，避免反应过速发生大量泡沫。

（2）反应停止后，大部分样品已溶解，然后加大火力，继续消化分解2小时，如有碳化情况，再加入一些硝酸。

（3）如样品中含有多量脂肪，瓶中有脂肪酸析出，可用玻璃棉过滤，对汞没有损失，冷却后，稀至适当容积，取出1/10测定汞。

（4）将分析溶液放入含有1/4N盐酸50毫升的分液漏斗中，加入5毫升盐酸羟胺和双硫腙氯仿溶液10毫升，用力摇振1分钟。

（5）分液后，将氯仿溶液放入另一含1/4N盐酸50毫升的分液漏斗中。

（6）水溶液再用双硫腙氯仿溶液10毫升提取，将氯仿液合并于第二分液漏斗。

（7）将此氯仿溶液放入第三个含有1/4N盐酸50毫升

的分液漏斗，加入5毫升溴化钾溶液，用力摇振半分钟，使汞进入水溶液，而铜留在双硫腙氯仿溶液中。

（8）将含有双硫腙铜的氯仿溶液放出弃去，水溶液以5～10毫升氯仿洗涤，然后将氯仿完全放出。

（9）水溶液中加缓冲液10毫升，将溶液pH调至6，再加双硫腙氯仿溶液10毫升，用力摇振1分钟。

（10）分液后，将氯仿层放入比色杯中用490毫微米的滤光板进行比色测定。

4.计算

（1）取一定量的标准管及空白管与上述同样操作，然后按下列公式计算：

$$\text{汞含量}=\frac{\text{样品管读数}-\text{空白管读数}}{\text{标准管读数}-\text{空白管读数}}\times\text{标准管汞含量毫克数}\times\frac{100}{\text{样品用量}}\text{（毫克/100克或毫克/100毫升）}$$

（2）按事先制成的标准曲线，查出测定样品中汞的毫克数。

（五）发中汞的测定

1.方法原理　头发内的汞，经消化后变为离子汞，与双硫腙反应，生成橙色络合物，依颜色深浅比色定量。

2.所需试剂

浓硫酸、2%硫酸、0.25N硫酸、1N硫酸；高锰酸钾；

30%过氧化氢溶液；

50%盐酸羟胺溶液；

双硫腙氯仿溶液：在510毫微米波长，测其透光率为70±2%；

40%KBr溶液；

缓冲液：150克磷酸氢二钠加38克碳酸钠，用蒸馏水溶在1000毫升容量瓶中；

汞标准液：1毫升≈0.01毫克汞（配法同上）。

以上试剂均采用优级纯试剂。

3.分析手续

（1）取来的头发样品，用大量水洗净，再用10%硝酸浸泡10分钟，取出后，再用无汞水冲洗，然后于105℃烘干30分钟。

（2）称取烘干头发2～5克，于250毫升回流冷凝器的三角瓶中，加水10毫升、浓硫酸15毫升、30%过氧化氢溶液10毫升，混合均匀，进行回流消化2小时，稍冷后再加高锰酸钾5～6克，再回流10分钟。以蒸馏水冲洗回流器，取下三角瓶，加50%盐酸羟胺溶液数滴，至粉红色消失，再多加一滴。

（3）将上述溶液进行过滤，收集滤液，滤渣用2%硫酸洗涤，洗液并入滤液中（滤液的酸度以pH＝3～4.5为最好）。

（4）滤液转入分液漏斗中，加双硫腙氯仿溶液10毫升，充分摇振1分钟，弃去水层，双硫腙氯仿液转入第二分液漏斗中，加0.25N硫酸25毫升，加盐酸羟胺2滴，摇振1分钟，静置分层，弃去水层。双硫腙氯仿溶液转入第三分液漏斗中，再加1N硫酸25毫升，加40%溴化钾溶液5毫升摇振1分钟，静置分层，弃去氯仿层，用缓冲液调至pH＝6，

加双硫腙氯仿溶液10毫升，摇振1分钟，静置分层，然后双硫腙汞络合物进行比色定量（波长490毫微米处）。

4.计算　可分别取汞标准液0.0、0.05、0.10、0.15、0.20毫升，分别置于250毫升三角瓶中，加蒸馏水70毫升，先加高锰酸钾2克，缓缓加入30%过氧化氢溶液10毫升，再加浓硫酸20毫升，以50%盐酸羟胺还原后，按分析手续（3）（4）同样进行，制成标准曲线。样品比色后即可按此曲线查出汞含量，计算成ppm。亦可同时测定空白、标准管用公式计算。

（六）粪便中汞含量的测定

1.方法原理　先以硫酸和高锰酸钾使粪汞转变为离子汞，再以二氯化锡还原离子汞为元素汞，同时进行水蒸汽蒸馏，收集溶解于酸性高锰酸钾溶液中的含汞蒸馏液，除去多余高锰酸钾后，而双硫腙氯仿溶液萃取，形成双硫腙汞盐，呈橙色，碱洗后比色定量。

2.试剂与仪器

0.6%酸性高锰酸钾溶液：将25毫升浓硫酸加至300毫升蒸馏水中，冷却后加入3克高锰酸钾，加蒸馏水到500毫升；

10%氯化亚锡（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$）溶液；

10%盐酸羟胺溶液；

0.2N氢氧化钠溶液；

15%氯化钠溶液；

以上药品均为二级试剂。

双硫腙贮备液：称取250毫克提纯双硫腙溶解于250毫升氯仿中混匀，盛于棕色瓶内冰箱保存；

双硫腙应用液：以分光光度计，于490毫微米波长处，由其贮备液用氯仿稀释调至透光率32%即可；

汞标准贮备液与应用液，同前。

可调电动搅拌器；

可调电炉；

72型分光光度计；

蒸馏器一套（图16-9）。

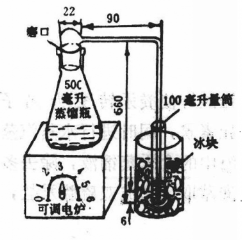


图16-9　粪汞蒸馏装置示意图

3.分析手续

（1）粪样处理　取24小时以内刚泄的粪样称重，随即加入300毫升蒸馏水，缓慢地倾入100毫升浓硫酸，注意搅拌冷却，用电动搅拌器搅匀粪悬液。粪罐采用1000毫升搪瓷杯，盖以塑料薄膜。

（2）标准曲线的制备　取1.0毫升含汞0.01毫克的汞标准应用液：0.0、0.1、0.3、0.7、1.0毫升分别放入250毫升具塞三角瓶中，各加入50毫升0.6%酸性高锰酸钾液，加入蒸馏水补足110毫升。用10%盐酸羟胺液滴至无色并稍过量。然后转入250毫升分液漏斗内放置半小时以上，驱尽余气。精确加入双硫腙应用液10毫升摇振150～200次，进行萃取。分层后，弃水层，用30毫升0.2N氢氧化钠溶液洗涤氯仿层2次，最后以脱脂棉过滤于干净试管内，用72型分光光度计于490毫微米处比色测定。

（3）样品分析　称取粪便匀浆悬液20克，用80毫升蒸

馏水将粪液洗入500毫升的蒸馏瓶内，放入几颗玻璃珠，加入硫酸12毫升和固体高锰酸钾1.0克，摇振直到高锰酸钾溶解，溶液呈紫色。将蒸馏瓶移至电热器的石棉网上，加入20毫升10%氯化亚锡溶液，立刻接上蒸馏侧支，插上盛有50毫升酸性高锰酸钾溶液的吸收管中，侧支尖端应距离吸收管管底少许高度，而吸收管深埋在冰水槽中，调节电炉，由中温加热，在吸收液液面的白雾消失时，调至高温继续蒸煮，收集蒸馏液到60毫升(吸收管内总体积为110毫升)，至此迅速撤去蒸馏器，避免倒抽，而后停止加热。在蒸馏过程中蒸馏瓶磨口处注意不时地用蒸馏水进行封口。被冷却的吸收液用盐酸羟胺液退色后，以下均同于标准曲线制作的操作。空白对照管以100毫升蒸馏水代粪样即可。

4.计算

$$粪汞含量=\frac{样品读数-空白读数}{标准读数-空白读数}\times 标准液浓度$$

$$\times\frac{24小时粪量+K}{20}\ (毫克/日)$$

式中：K——由100毫升浓硫酸和300毫升蒸馏水，按其比重换算求出，为484克。

5.说明

（1）使用的粪罐、蒸馏器、漏斗等器皿，必须用铬酸洗液或3%硝酸液浸泡。

（2）乳化的消除　由于粪尿的腐败使氢氧化钠第一次洗脱有机相中过剩双硫腙时出现乳化现象（夏季尤其），可以滴加15%氯化钠溶液，于摇振中予以消除，氯化钠对本法无干扰。

五、汞的物相分析

通常在汞矿的物相分析中，只测定自然汞和硫化汞。后者较前者稳定，故常先分离自然汞，再于残渣中测定硫化汞。

生产过程中，主要测定汞炱和沉淀泥中汞的物相。

（一）汞矿石中汞的物相分析

1.自然汞Hg的测定　称1～2克矿样通过长颈小漏斗倒入潘菲耳管的底球中，再加1克铁粉，混匀。将玻管底球放入加热冒烟的硫酸浴中，加热30分钟，始终保持平放位置并不断转动玻管。取下冷却后，用喷灯加热，使底球附近的玻管软化（切勿加热底球），将底球拉掉，熔封玻管。加入硝酸溶解，以下按硫氰酸钾容量法测定，得出自然汞含量。

也可称取1～2克矿样放入250毫升锥形瓶中，加70～100毫升硝酸（1+1），水浴溶浸3小时，并常搅动和加水保持原体积，过滤，水洗渣3～5次，以下按二乙基二硫代氨基甲酸钠容量法测定，得出自然汞含量。

硫化汞HgS的测定：另称1份试样，测出其总汞量，使用差减法（总汞－自然汞）即得HgS之含量。

（二）汞炱及沉淀泥中汞的物相分析

1.硫酸汞$HgSO_4$的测定　称1～5克试样放入100毫升烧杯中，加25毫升乙醇、25毫升水，用电磁搅拌30分钟，过滤，水洗渣3～4次，测出滤液中的汞后计算而出。

2.氧化汞HgO的测定　将上述分离硫酸汞后的渣，加入10毫升硫酸（1＋1），用电磁搅拌30分钟，过滤，水洗渣3～4次，测出滤液中的汞后计算而得。

3.硫化汞HgS的测定　将上述分离硫酸汞和氧化汞的渣，加10毫升饱和硫化钠溶液，用电磁搅拌1小时，过滤，再用饱和硫化钠溶液洗涤3～4次，滤液蒸干，干渣溶于王水（1＋1）中，再过滤，测出滤液中的汞后经计算而得。

4.金属汞Hg的测定　将上述分离$HgSO_4$、HgO、HgS的渣，加10毫升硝酸，用电磁搅拌30分钟，过滤，水洗渣3～4次，测出滤液中的汞后经计算即得。

附录一

不同温度下汞蒸气

温度(℃)	0	1	2	3	4
—30	0.00000478	0.00000415	0.00000359	0.00000309	0.0000266
—20	0.0000181	0.0000159	0.0000140	0.0000123	0.0000108
—10	0.0000606	0.0000540	0.0000481	0.0000428	0.0000380
—0	0.000185	0.000166	0.000149	0.000133	0.000119
+0	0.000185	0.000206	0.000228	0.000251	0.000276
+10	0.000490	0.000537	0.000588	0.000644	0.000706
20	0.001201	0.001309	0.001426	0.001553	0.001691
30	0.002777	0.003010	0.003261	0.003532	0.003823
40	0.006079	0.006556	0.007067	0.007614	0.008200
50	0.01267	0.01360	0.01459	0.01565	0.01677
60	0.02524	0.02698	0.02883	0.03079	0.03287
70	0.04825	0.05138	0.05469	0.05819	0.06189
80	0.08880	0.09430	0.1000	0.1060	0.1124
90	0.1582	0.1673	0.1769	0.1870	0.1976
100	0.2729	0.2877	0.3032	0.3195	0.3366
110	0.4572	0.4807	0.5053	0.5308	0 5576
120	0.7457	0.7820	0.8198	0.8592	0.9004
130	1.186	1.241	1.298	1.357	1.419
140	1.845	1.926	2.010	2.097	2.188
150	2.807	2.9224	3.046	3.172	3.303
160	4.189	4.356	4.528	4.706	4.890
170	6.128	6.358	6.596	6.842	7.095
180	8.796	9.111	9.436	9.711	10.116
190	12.423	12.849	13.287	13.738	14.203
200	17.287	17.854	18.437	19.036	19.652

的压力(毫米汞柱)

5	6	7	8	9
0.00000229	0.00000197	0.00000169	0.00000145	0.00000124
0.00000947	0.00000828	0.00000723	0.00000630	0.00000549
0.0000337	0.0000298	0.0000263	0.0000232	0.0000205
0.000107	0.0000954	0.0000853	0.0000762	0.0000680
0.000304	0.000335	0.000369	0.000406	0.000446
0.000773	0.000846	0.000925	0.001009	0.001101
0.001840	0.002000	0.002173	0.002359	0.002569
0.004135	0.004471	0.004832	0.005219	0.005634
0.008827	0.009497	0.01021	0.01098	0.01180
0.01797	0.01925	0.02061	0.02206	0.02360
0.03507	0.03740	0.03988	0.04251	0.04530
0.06580	0.06993	0.07429	0.07889	0.08375
0.1191	0.1261	0.1335	0.1413	0.1495
0.2086	0.2202	0.2324	0.2453	0.2588
0.3544	0.3731	0.3927	0.4132	0.4347
0.5857	0.6150	0.6456	0.6776	0.7109
0.9434	0.9882	1.035	1.084	1.134
1.484	1.551	1.620	1.692	1.767
2.282	2.379	2.480	2.585	2.694
3.438	3.578	3.723	3.873	4.028
5.080	5.277	5.480	5.689	5.905
7.356	7.626	7.905	8.193	8.490
10.472	10.839	11.217	11.607	12.009
14.681	15.173	15.679	16.200	16.736
20.285	20.936	21.605	22.292	22.998

温度(℃)	0	1	2	3	4
210	23.723	24.468	25.233	26.019	26.826
220	32.133	33.100	34.092	35.110	36.153
230	42.989	44.231	45.503	46.806	48.141
240	56.855	58.431	60.044	61.695	63.384
250	74.375	76.356	78.381	80.451	82.568
260	96.296	98.763	101.28	103.85	106.48
270	123.47	126.51	129.62	132.79	136.02
280	156.87	160.59	164.39	168.26	172.21
290	197.57	202.09	206.70	211.39	216.17
300	246.80	252.24	257.78	263.42	269.17
310	305.89	312.40	319.02	325.76	332.62
320	376.33	384.06	391.92	399.91	408.04
330	459.74	468.86	478.13	487.55	497.12
340	557.90	568.59	579.45	590.48	601.69
350	672.69	685.17	697.83	710.68	723.73
360	806.23	820.70	835.38	850.26	865.36
370	960.66	977.38	994.34	1011.5	1028.9
380	1138.4	1157.6	1177.0	1196.6	1216.6
390	1341.9	1363.9	1386.1	1408.6	1431.3
400	1574.1				
450	4.25大气压	550℃	13.8大气压	650℃	34.0大气压

备注：400～1300℃汞蒸气的压力，可用方程式

$$g_p = \frac{-52.23 \times 58.7}{T} + 7.752$$

的压力（毫米汞柱）

5	6	7	8	9
27.654	28.504	29.378	30.271	31.190
37.222	38.318	39.442	40.595	41.777
49.509	50.909	52.343	53.812	55.316
65.113	66.882	68.692	70.543	72.437
84.732	86.944	89.206	91.518	93.881
109.17	111.91	114.71	117.57	120.49
139.34	142.69	146.13	149.64	153.22
176.24	180.34	184.52	188.79	193.14
221.04	226.00	231.06	236.21	241.46
275.02	280.98	287.04	293.21	299.49
339.60	346.70	353.92	361.26	368.73
416.31	424.71	433.25	441.94	450.77
506.85	516.74	526.79	537.00	547.37
613.08	624.64	636.38	648.30	660.40
736.98	750.43	764.08	777.92	791.97
880.68	896.23	912.01	928.02	944.27
1046.5	1064.4	1082.5	1100.9	1119.5
1236.8	1257.3	1278.1	1299.1	1320.3
1454.3	1477.7	1501.3	1525.2	1549.5
750℃	72.0大气压	880℃	162.0大气压	

或 $\lg p = \frac{-3066}{T} + 7.752$ 进行计算。

附录二

汞化合物的

分子式	分子量 (O＝16)	比重 (克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)
Hg	200.61	13.546	—38.87	356.9
$Hg(C_2H_3O_2)_2$	318.70	3.270	分解	—
$Hg_3(ASO_4)_2$	879.65	—	赤热分解	—
$Hg(Bro_3)_2\cdot 2H_2O$	492.47	—	130分解	—
$HgBr_2$	360.44	6.035	237	322
$2HgO\cdot HgCO_3$	693.84	—	—	—
$Hg(ClO_3)_2$	367.52	4.998	分解	—
$HgCl_2$	271.52	5.44	277	304
$HgCrO_4$	316.62	—	分解	—
$Hg(CN)_2$	252.65	4.00	分解	—
HgF_2	238.61	8.95	645分解	—
$HgsiF_6\cdot HgO\cdot 3H_2O$	613.33	—	—	—
$Hg(CN)_2$	284.65	4.42	爆炸	—
$Hg(OH)_2$	234.63	—	175 —H_2O	—
$Hg(IO_3)_2$	550.45	—	—	—
HgI_2	454.45	6.283	127；259转变	354
HgI_2	454.45	6.271	250	354
HgIBr	407.45	—	229	360
HgICl	362.99	—	153	315
$Hg(NO_3)_2\cdot 1/2H_2O$	333.63	4.3	79	分解
Hg_3N_2	629.85	—	爆炸	—
HgC_2O_4	288.63	—	165分解	爆炸

主 要 性 质 数 据

100份中的溶解度		
冷　水	热　水	其他溶剂
不溶	不溶	HNO_3（不溶于HCl）
25	100	遇酒精稍分解
—	极微溶	HCl, HNO_3
0.154	1.56	HNO_3, $Hg(NO_3)_2$
0.5	25	15°酒精（极微溶于乙醚）
不溶	—	CO_2的水溶液, NH_4Cl
25	—	—
3.6	61.3	99%的酒精33(25°), 乙醚33
微溶	分解	NH_4Cl(不溶于丙酮), 遇酸分解
9.3	53	酒精10(20℃), 溶于NH_3（不溶于苯）
分解	—	HF, 稀HNO_3
分解	—	酸
微溶	—	NH_4OH, 酒精
不溶	不溶	酸
不溶	—	HCl, NH_4Cl（不溶于HNO_3）
0.006	—	纯酒精，1.85(25°), 溶于$Na_2S_2O_3$，碱，盐
不溶	—	—
—	—	酒精、乙醚
不溶	微溶	酒精（微溶于稀HCl）
极易溶	分解	HNO_3, NH_3, 丙酮（不溶于酒精）
分解	—	NH_4OH, 铵盐，遇酸分解
不溶	极微溶	HCl（微溶于HNO_3）

汞化合物的

分子式	分子量 (O=16)	比重 (克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)
HgO	216.61	11.14	100分解	—
$HgCl_2 \cdot 3H_2O$	921.35	7.93	260分解	—
$Hg(CN)_2 \cdot HgO$	469.26	4.437	爆炸	—
$Hg_3(PO_4)_2$	791.79	—	分解	—
$HgSe$	279.57	7.1～85	升华	—
$HgSO_4$	296.67	6.47	分解	—
$HgSO_4 \cdot 2HgO$	729.89	6.44	—	—
HgS	232.67	7.67	—	446升华
$HgS(a)$	232.67	8.1	—	580升华
$Hg(CNS)_2$	316.77	—	分解	分解
$HgC_2H_3O_2$	259.65	—	分解	—
Hg_3ASO_4	740.74	—	分解	—
Hg_2HASO_4	541.14	—	分解	—
$HgBrO_3$	328.53	—	分解	—
$HgBr$	280.53	7.307	—	345升华
Hg_2CO_3	461.23	—	130分解	—
$HgClO_3$	284.07	6.409	250爆炸	—
$HgCl$	236.07	7.150	302	383.7
$Hg(CH_3COO)_2^*$	318.70	3.27	分解	—
$Hg_2(CH_3COO)_2^*$	519.31	—	分解	—
Hg_2CrO_4	517.23	—	分解	—
HgF	219.61	8.73	570	—

主要性质数据

100份中的溶解度		
冷水	热水	其他溶剂
1 0×		
0.0052	0.041	酸（不溶于酒精）
不溶	分解	HCl
1.3	—	—
不溶	微溶	酸，NH_4Cl（不溶于酒精）
不溶	—	王水（不溶于HCl）
分解	—	酸（不溶于酒精、丙酮、NH_3）
0.005	0.167	酸（不溶于酒精）
0.000001	不溶	K_2S,王水（不溶于HNO_3）
不溶	不溶	K_2S,王水（不溶于HNO_3）
0.07	微溶	NH_3,铵盐（微溶于酒精）
0.75	分解	H_2SO_4,HNO_3（不溶于酒精）
不溶	—	HNO_3（不溶于醋酸）
不溶	—	HNO_3（不溶于醋酸、NH_4OH）
分解	—	微溶于HNO_3
7×10^{-9}	不溶	酸（不溶于酒精，丙酮）
不溶	分解	NH_4Cl
溶	分解	酒精，醋酸
0.0001	0.0007	王水,$Hg(NO_3)_2$（不溶于酒精,乙醚）
25(10℃)，100（100℃）	—	溶于酒精，醋酸
0.75(0℃),加热分解	—	溶于H_2SO_4、HNO_3;不溶于酒精
极微溶	微溶	HNO_3,KCN（不溶于丙酮）
生成Hg_2O	—	—

续附录二

汞化合物的

分子式	分子量 (0=16)	比重 (克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)
$Hg_2SiF_6 \cdot 2HO_2O$	579.31	—	—	—
$HgHCO_2$	245.63	—	分解	—
$HgIO_3$	375.53	—	250挥发	—
HgI	327.53	7.70	290分解	140°C升华 310°C分解
$HgNO_3 \cdot H_2O$	280.63	4.785	70	爆炸
$HgNO_2$	246.62	7.33	100分解	—
$Hg_2C_2O_4$	489.24	—	—	—
Hg_2O	417.22	9.8	100分解	—
Hg_3PO_4	696.81	—	分解	—
Hg_2SO_4	497.28	7.56	分解	—
Hg_2S	433.28	—	0分解	—
$HgCNS$	258.69	—	分解	—
HgN_3	242.63	—	245°爆炸	—

• B.N.库兹涅佐夫主编，于忠、丁汝训、张天禄等译，《化学试

主要性质数据

100份中的溶解度		
冷水	热水	其他溶剂
微溶	—	(不溶于HCl)
0.4	分解	(不溶于酒精)
极微溶	极微溶	稀HCl(不溶于冷HNO_3)
2×10^{-8}	极微溶	KI(不溶于酒精)
极微溶	分解	HNO_3(不溶于酒精，乙醚)
分解	—	—
不溶	不溶	微溶于HNO_3
不溶	0.0007	热醋酸(不溶于碱、稀HCl、NH_3)
不溶	分解	HNO_3、$HgNO_3$水溶液(不溶于H_3PO_4)
0.055	0.092	H_2SO_4、HNO_3
不溶	—	不溶于酸，$(NH_4)_2S$
不溶	—	HCl、KCN水溶液，$Hg(NO_3)_2$水溶液
0.025	—	—

剂与制剂手册》，134～136页，化学工业出版社，1957年。

附录三

中华人民共和国国家标准

工业“三废”排放试行标准

GBJ4-73

主编单位：全国环境保护会议筹备小组办公室
　　　　　　中华人民共和国国家计划委员会
批准单位：中华人民共和国国家基本建设委员会
　　　　　　中华人民共和国卫生部
试行日期：1974年1月1日

·国内发行·

第一章　总　　则

第1条　遵照毛主席关于“我们的责任，是向人民负责”和“预防为主”的教导，切实贯彻“全面规划，合理布局，综合利用，化害为利，依靠群众，大家动手，保护环境，造福人民”的方针，防止工业废水、废气、废渣（简称“三废”）对大气、水源和土壤的污染，保障人民身体健康，促进工农业生产的发展，特制定本标准。

第2条　各工矿企业都要顾全大局，反对以邻为壑，充

分发动群众，开展综合利用，尽量减少工业“三废”排放数量，防止工业“三废”污染危害，为人民保护环境，为子孙后代造福。

第3条　各工矿企业要坚持自力更生、土洋结合的原则，实行领导干部、工人和技术人员三结合，广泛开展工艺改革和技术革新，使“三废”少产生或不产生，把“三废”消灭在生产过程中。

对生产过程中还必须排放的“三废”，要大力开展综合利用，做到化害为利，变“废”为宝；

要加强管理，搞好设备维修，降低原材料和燃料消耗，防止跑、冒、滴、漏，避免生产事故，减少“三废”排放数量；

对于一时还不能利用的有害工业“废水”、“废气”，需进行回收净化处理，达到排放标准时才能排放。工业“废渣”的堆放，也必须妥善处置。工业用水要做到充分循环使用，以减少净水消耗和废水排放量。

第4条　新建、扩建、改建的工矿企业，必须按本标准规定，将“三废”综合利用和净化设施与主体工程同时设计、同时施工、同时投产。正在建设的项目，没有治理措施的，要迅速补上。各级主管部门要会同环境保护等部门，严格把关。

现有工矿企业，有污染危害的，必须做好治理规划。按其污染危害程度，力争在三年、五年或者稍长一些时间内，达到本标准规定的要求。

第5条　各工业主管部门应根据本标准要求，结合本行业的具体情况，逐步制订有关设计规范作为企业设计的依

据。要健全原材料和燃料消耗、用水量和排污量等定额管理制度，并作为考核企业管理水平的内容之一。

第6条　各地环境监测机构要协助工矿企业开展“三废”的监测工作，并负责监督和检查执行标准情况。对超过标准的企业，要责成其限期采取措施。对不执行标准的，要向上级主管部门反映。对造成污染危害事故的，要严肃处理。

第7条　放射性“三废”的处治与排放，按现行的《放射防护规定》执行。

第8条　工业“三废”的排放标准，与当地的具体情况（如工业分布、水文、地质、气象条件、污染和利用情况等）有密切关系。各地环境保护部门应组织有关单位，根据本标准的原则，在满足卫生、渔业、灌溉、城建等要求的前提下，制订地区性工业“三废”排放标准，经省、市、自治区批准，并报国家主管部门备案。

位于当地的工矿企业，应按地区性排放标准执行。

凡未制订地方排放标准的地区（或本标准所列项目地方标准未列入者）均应执行本标准。

第9条　本标准由国家环境保护主管部门负责解释和修订。

第二章“废　　气”

第10条　根据对人体的危害程度，并考虑到我国现实情况，暂订十三类有害物质的排放标准(见表1)。凡排放上述有害物质，其排出口处的排放量（或浓度）不得超过此标准。

表1　十三类有害物质的排放标准

序号	有害物质名称	排放有害物企业①	排放标准		
			排气筒高度（米）	排放量②（公斤/小时）	排放浓度（毫克/立方米）
1	二氧化硫	电站	30	82	
			45	170	
			60	310	
			80	650	
			100	1200	
			120	1700	
			150	2400	
	二氧化硫	冶金	30	52	
			45	91	
			60	140	
			80	230	
			100	450	
			120	670	
		化工	30	34	
			45	66	
			60	110	
			80	190	
			100	280	
2	二硫化碳	轻工	20	5.1	
			40	15	
			60	30	
			80	51	
			100	76	
			120	110	

续表1

序号	有害物质名称	排放有害物企业①	排放标准		
			排气筒高度（米）	排放量②（公斤/小时）	排放浓度（毫克/立方米）
3	硫化氢	化工、轻工	20	1.3	
			40	3.8	
			60	7.6	
			80	13	
			100	19	
			120	27	
4	氟化物（换算成F）	化工	30	1.8	
			50	4.1	
		冶金	120	24	
5	氮氧化物（换算成NO_2）	化工	20	12	
			40	37	
			60	86	
			80	160	
			100	230	
6	氯	化工、冶金	20	2.8	
			30	5.1	
			50	12	
			80	27	
			100	41	
7	氯化氢	化工、冶金	20	1.4	
			30	2.5	
			50	5.9	
		冶金	80	14	
			100	20	

续表1

序号	有害物质名称	排放有害物企业①	排放标准		
			排气筒高度（米）	排放量②（公斤/小时）	排放浓度（毫克/立方米）
8	一氧化碳	化工、冶金	30 60 100	160 620 1700	
9	硫酸（雾）	化工	30～45 60～80		260 600
10	铅	冶金	100 120		34 47
11	汞	轻工	20 30		0.01 0.02
12	铍化物（换算成Be）		45～80		0.015
13	烟尘及生产性粉尘	电站（煤粉）	30 45 60 80 100 120 150	82 170 310 650 1200 1700 2400	
		工业及采暖锅炉			200
		炼钢电炉			200
		炼钢转炉（小于12吨）			200
		（大于12吨）			150
		水泥			150
		生产性粉尘③（第一类）			100
		（第二类）			150

注：①表中未列入的企业，其有害物质的排放量可参照本表类似企业。

②表中所列数据按平原地区，大气为中性状态，点源连续排放制订。

间断排放者，若每天多次排放，其排放量按表中规定；若每天排放一次而又小于一小时，则二氧化硫、烟尘及生产性粉尘、二硫化碳、氟化物、氯、氯化氢、一氧化碳等七类物质的排放量可为表中规定量的三倍。

③系指局部通风除尘后所允许的排放浓度。

第一类指：含10%以上的游离二氧化硅或石棉的粉尘、玻璃棉和矿渣棉粉尘、铝化物粉尘等。

第二类指：含10%以下的游离二氧化硅的煤尘及其他粉尘。

第三章 “废　水”

第11条　根据水源的不同用途，对工业“废水”的排放，要有不同的要求。对饮用水水源和风景游览区的水质，要严禁污染；对渔业和农业用水，要保证动植物的生长条件，动植物体内有害物质残毒不得超过食用标准；对工业水源，不得影响生产用水的要求。

第12条　工业“废水”中有害物质最高容许排放浓度，分为两类：

第一类，能在环境或动植物体内蓄积，对人体健康产生长远影响的有害物质。含此类有害物质的“废水”，在车间或车间处理设备排出口，应符合表2规定的标准，但不得用稀释方法代替必要的处理。

表2　工业"废水"最高容许排放浓度

序号	有害物质名称	最高容许排放浓度（毫克/升）
1	汞及其无机化合物	0.05（按Hg计）
2	镉及其无机化合物	0.1（按Cd计）
3	六价铬化合物	0.5（按Cr^{+6}计）
4	砷及其无机化合物	0.5（按As计）
5	铅及其无机化合物	1.0（按Pb计）

第二类，其长远影响小于第一类的有害物质，在工厂排出口的水质应符合表3规定。

表3　工业"废水"最高容许排放浓度

序号	有害物质或项目名称	最高容许排放浓度
1	pH值	6～9
2	悬浮物（水力排灰、洗煤水、水力冲渣、尾矿水）	500毫克/升
3	生化需氧量（5天20℃）	60毫克/升
4	化学耗氧量（重铬酸钾法）	100毫克/升①
5	硫化物	1毫克/升
6	挥发性酚	0.5毫克/升
7	氰化物（以游离氰根计）	0.5毫克/升
8	有机磷	0.5毫克/升
9	石油类	10毫克/升
10	铜及其化合物	1毫克/升（按Cu计）
11	锌及其化合物	5毫克/升（按Zn计）
12	氟的无机化合物	10毫克/升（按F计）
13	硝基苯类	5毫克/升
14	苯胺类	3毫克/升

注：①造纸、制革、脱脂棉<300毫克/升。

第13条　为保护饮用水水源，在城镇集中式生活饮用水水源的卫生防护地带和风景游览区，不得排入工业“废水”。

在城镇、工矿区或农村集中取水点上游排放工业“废水”时，必须保证下游用水点的水质符合现行的《工业企业设计卫生标准》规定的地面水水质卫生要求。如按本标准排放仍不能满足要求时，地方环境保护部门应从严制订排放标准。

不得用渗坑、渗井或漫流等方式排放有害工业“废水”，以避免污染地下水水源。输送有害工业“废水”的管道和明渠，应有防渗措施。

第14条　为保护水产资源，不得直接向水产养殖场排放有害工业“废水”。

工业“废水”排入地面水后，在最近的渔业水体（经济鱼类的产卵场、越冬场、养鱼场、食饵场和有一定价值的捕捞场）的水质，必须符合渔业水体的要求，不得影响经济鱼类的回游通路。

第15条　利用工业“废水”灌溉农田，应持积极慎重的态度。“废水”灌溉农田的水质标准由农林部另行制订。

第16条　工业“废水”排入城市下水道时，除执行本标准外，尚应符合现行的《室外排水设计规范》有关规定。

第四章　“废　　渣”

第17条　工业“废渣”是一种自然资源，要想方设法利用，以开辟新的原料来源，减少对环境的污染。

凡已有综合利用经验的“废渣”，如：高炉矿渣、钢渣、粉煤灰、硫铁渣、电石渣、赤泥、白泥、洗煤泥、硅锰

渣、铬渣等，必须纳入工艺设计、基本建设与产品生产计划，实行"一业为主，多种经营"，不得任意丢弃。

第18条 "废渣"堆放场所，要尽量少占农田，不占良田。要有防止扬散、流失等措施，以防止对大气、水源和土壤的污染。

在地方城建、卫生部门划定的卫生防护区内，不得设置"废渣"堆放场所。

第19条 对含汞、镉、砷、六价铬、铅、氰化物、黄磷及其他可溶性剧毒"废渣"，必须专设具有防水、防渗措施的存放场所，并禁止埋入地下与排入地面水体。

附录四

中华人民共和国国家标准

GBn52-77

食品中汞允许量

品种	指标（每公斤中毫克数以Hg计）
粮食（加工粮） 不得超过	0.02
薯类（土豆、白薯）、蔬菜、水果不得超过	0.01
牛乳 不得超过	0.01
乳制品	按牛乳折算
肉、蛋（去壳）、油 不得超过	0.05

蛋制品		按蛋折算
鱼	不得超过	0.3
其它水产食品		参照鱼的标准

国家标准计量局发布

中华人民共和国卫生部、商业部、轻工业部等十部提出

1978年5月1日试行

中华人民共和国卫生部起草

参考文献

1.赵天从（主编），《重金属冶金学》，下册，冶金工业出版社，1981年。

2.李世丰（主编），《物理化学》上、下册，高等教育出版社，1984年。

3.李世丰，《结构化学》，冶金工业出版社，1984年。

4.李世丰，《原子参数与元素性质》，湖南科技出版社，1982年。

5.李世丰，《表面化学》，中南矿冶学院教材科，1983年。

6.中南矿冶学院有色金属冶炼教研组，《有色重金属冶金学》，下册，冶金工业出版社，1959年。

7.江开忠，《有色金属》（冶炼部分），1980年，NO.2，40～43。

8.江开忠，《有色金属》，1964年，NO.9，43～46。

9.江开忠，《有色金属》（冶炼部分），1983年，NO.5，20～23。

10.江开忠，《有色金属》，1973年，NO.3，55～56。

11.江开忠，《冶金安全》，1983年，NO.1，36～37。

12.江开忠，《有色冶炼》，1983年，NO.7，10～13。

13.陶铿（编译），《化工生产中汞污染的防治》，石油化学工业出版社，1978年。

14.黄致远等译，（浮田忠之进等著），《汞的分析方

法》，原子能出版社，1979年。

15.龚明光等，《浮游选矿》，冶金工业出版社，1959年。

16.徐采栋，《汞冶金的理论基础》，上海科技出版社，1964年。

17.安家驹译，（堀口博著），《公害与毒物、危险物》，化学工业出版社，1981年。

18.孙维生等，《汞害的防治》，石油化学工业出版社，1978年。

19.唐德保，《有色金属》（冶炼部分），1981年，NO.4，14～16。

20.唐德保，《有色冶炼》，1982年，NO.2，32～39。

21.上海试剂三厂等，《汞三废的治理》，上海人民出版社，1976年。

22.贺振东等译，（山根靖弘等编），《环境污染物质与毒性》，四川人民出版社，1981年。

23.谢学锦译（萨乌科夫著），《汞的地球化学》，科学出版社，1955年。

24.中国科学技术情报研究所，《国外公害概况》，人民出版社，1975年。

25.中国科学技术情报研究所译，《地球环境污染与保护文集》，第五集、第七集，1975年、1979年。

26.大气监测检验方法科研协作组，《大气监测检验方法》，人民卫生出版社，1979年。

27.俞穆清等，《环境科学》，1979年，NO.5，46～50。

28.刘志学等，《环境科学》，1979年，NO.4，78～79。

29.张燮等，《环境科学》，1980年，NO.6，34～37。

30.中国科学院地理所环保室，《分析化学》，1977年，5（6），448～451。

31.北京市环境保护科学研究所二室，《分析化学》，1976年，4（1），32～38。

32.中国医学科学院卫生研究所等，《地面水质监测检验方法》，人民卫生出版社，1979年。

33.中国医学科学院卫生研究所，《空气中有害物质的测定方法》，人民卫生出版社，1974年。

34.李淑珍等译（穆拉契主编），《有色冶金手册》，第一卷第一分册，冶金工业出版社，1958年。

35.С.М.МЕЛЬНИКОВ, ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В МЕТАЛЛУРГИИ РТУИ, МОСКВА, 《МЕТАЛЛУРГИЯ》, 1974.

36.Ю.В.КАРЯКИН, И.И.АНГЕЛОВ, ЦИСТЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ, МОСКВА, ГОСХИМИЗДАТ, 1955.

37.В.Г.СИРОТЕНКО, ИТД, МАГНИТНАЯ ГИДРОДИНАМИКА, 1973, No.4, 139～143.

38.А.А.РОЗЛОВСКИЙ, ИТ.Д, ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ, 1964, No.3, 41～47.

39.Ъ.А.СТЕПАНОВ, ИТ.Д, ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ, 1968, No.4, 24～25.

40.Ф.А.ПЕТРАЦКОВ, ИТ.Д, ХИМИЦЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЪ, 1964, No.4, 61～62.

41.А.Л.ТОЛЪДИНОВ, ИТ.Д, ХИМИЦЕС-

КАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЪ,1962,No.8,64~65.
42.И.В. КОРЯКИН, Н.Н.СЕВРЮКОВ,И.В.
У.З.ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ, 1970, No.3, 158~160.
43.И.Ф.ЗЕМСКОВ, ХИМИЦЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЪ, 1961, No.4, 68~71.
44.Akiro Kudo etc, Journal fo Environmental Quality, 1974, vol.3, 273~278.
45.С.М.МЕЛЪНИКОВ, РТУТЪ, МОСКВА, МЕТАЛЛУРГИЗАЛТ, 1951.